

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física Aplicada III (Electricidad y Electrónica)



**PROCESOS DE IMPLANTACIÓN IÓNICA PARA
SEMICONDUCTORES DE BANDA INTERMEDIA.**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Javier Olea Ariza

Bajo la dirección del doctor

Germán González Díaz

Madrid, 2010

ISBN: 978-84-693-8264-6

© Javier Olea Ariza, 2010

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA III
(ELECTRICIDAD Y ELECTRÓNICA)
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



PROCESOS DE IMPLANTACIÓN IÓNICA PARA SEMICONDUCTORES DE BANDA INTERMEDIA

Tesis presentada por
Javier Olea Ariza
para optar al grado de
Doctor en Ciencias Físicas.
Director: Germán González Díaz.
Madrid, 2009.

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA III
(ELECTRICIDAD Y ELECTRÓNICA)
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



PROCESOS DE IMPLANTACIÓN IÓNICA PARA SEMICONDUCTORES DE BANDA INTERMEDIA

Tesis presentada por

Javier Olea Ariza

para optar al grado de

Doctor en Ciencias Físicas.

Director: Germán González Díaz.

Madrid, 2009.

AGRADECIMIENTOS

Hay determinados momentos cruciales en los que uno no sabe muy bien qué hacer, pero lo que si sabes es que las elecciones que hagas en esos momentos marcarán el resto de tu vida. Cuando acabé el instituto no sabía qué hacer con mi vida, y aunque si tenía claro que quería estudiar algo, no sabía claramente el qué. Los consejos de un amigo me encaminaron hacia la ingeniería, y hoy sé que fue la mejor decisión que podía haber tomado. Cuando terminé la carrera volvía a encontrarme sin un objetivo claro, pero las indicaciones de uno de mis profesores me llevaron a pedir la beca predoctoral y finalmente a donde estoy hoy. A ambos les estoy inmensamente agradecido.

Las elecciones que tomas en la vida te llevan a ser lo que eres. A los que durante toda mi vida me han rodeado, acompañado, aconsejado, ayudado, enseñado y apoyado, que por suerte han sido muchos, les agradezco y les debo ser quién soy. Escribiendo estas líneas me voy acordando de todos ellos un poco.

Agradezco a mi familia todo el amor que me han dado y todo lo que me han enseñado, que es casi todo lo que se. A ellos les dedico este trabajo.

Agradezco a mis amigos, a los que también considero parte de mi familia, dispersos por toda la geografía española, principalmente en Málaga y en Madrid, y algunos en el extranjero, por hacerme sentir vivo y feliz.

También quiero agradecer especialmente a mis compañeros del departamento, a mis compañeros de la biblioteca y a mis jefes y directores de tesis. A todos ellos los cuento entre mis amigos. Les agradezco el apoyo y la ayuda que me han dado durante más de 4 años.

Por último, quiero agradecer a Vanesa el haber dado un giro completo a mi vida, y el haberme ayudado a encontrarme y encontrar mi camino.

Gracias a todos vosotros, hoy se, que lo único que no es opcional en la vida, es intentar ser feliz.

ÍNDICE

Agradecimientos	i
Índice	iii
Lista de figuras	vii
Lista de tablas	xv
Lista de abreviaturas	xvii

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Trasfondo	1
1.2 La banda intermedia	3
1.3 El límite de Mott y la banda de impurezas	8
1.4 Materiales con banda intermedia	10
1.5 Objetivos de la tesis doctoral	11
1.6 Estructura de la tesis doctoral	13
Referencias	13

CAPÍTULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 Procesado	17
2.1.1 Implantación iónica	17
2.1.2 Recocido térmico mediante láser pulsado	28
2.1.3 Evaporación de contactos	31
2.1.4 Recocido térmico rápido y aleados	33
2.1.5 Procesado de muestras	34
2.2 Caracterización estructural	38
2.2.1 Difracción de rayos X	38
2.2.2 Espectroscopia de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo	41
2.2.3 Espectroscopia por retrodispersión Rutherford	44
2.2.4 Espectroscopia Raman	47
2.2.5 Microscopía electrónica de transmisión	50
2.3 Caracterización eléctrica	53
2.3.1 Resistividad y efecto Hall. Técnica de van der Pauw	53
2.3.2 Medidas IV transversales	58
2.3.3 Estación de caracterización eléctrica	60
Referencias	62

PARTE I: Silicio

CAPÍTULO 3: CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

3.1 Introducción	67
3.2 Espectroscopia de retrodispersión de iones	67
3.3 Espectroscopia Raman	73
3.4 Difracción de rayos X	77
3.5 Espectroscopia de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo	81
3.6 Microscopía electrónica de transmisión	87
3.7 Conclusiones	91
Referencias	91

CAPÍTULO 4: EFECTO HALL EN UNA BICAPA EN CONFIGURACION DE VAN DER PAUW

4.1 Introducción	93
4.2 Relación entre la resistencia de hoja y la resistencia de una lámina cuadrada	93
4.3 Modelo de una bicapa en configuración de van der Pauw.	96

4.3.1 Resistencia de hoja de una bicapa	98
4.3.2 Relación de tensiones en la medida de la resistividad de una bicapa	101
4.3.3 Movilidad de una bicapa.	102
4.3.4 Concentración de hoja de portadores de una bicapa	104
4.3.5 Propiedades de transporte con varios tipos de portadores	104
4.4 Conclusiones	105
Referencias	105

CAPÍTULO 5: CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

5.1 Introducción	107
5.2 Caracterización eléctrica a temperatura ambiente	107
5.3 Caracterización eléctrica a temperatura variable	112
5.3.1 Caracterización en función de la dosis de implantación	113
5.3.2 Cambio de signo en el factor Hall a bajas temperaturas	120
5.4 Modelado de las propiedades de transporte eléctrico	123
5.4.1 Modelo de un semiconductor con banda intermedia	123
5.4.2 Modelado en el entorno ATLAS	128
5.4.3 Modelo analítico de la bicapa	135
5.4.4 Comparación del modelo analítico con las medidas experimentales	143
5.4.5 Caracterización entre 7 K y 300 K	148
5.5 Conclusiones	154
Referencias	154

CAPÍTULO 6: ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA

6.1 Introducción	157
6.2 Estudio mediante recocidos isócronos	157
6.3 Conclusiones	164
Referencias	165

PARTE II: GaP y GaNAs

CAPÍTULO 7: FOSFURO DE GALIO

7.1 Introducción	169
7.2 Caracterización estructural	169
7.3 Caracterización eléctrica de GaP sin implantar	176
7.4 Caracterización eléctrica de GaP implantado con Ti	186
7.5 Conclusiones	187
Referencias	187

CAPÍTULO 8: ALEACIONES ÁLTAMENTE DESAJUSTADAS: $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$

8.1 Introducción	189
8.2 Band anticrossing en $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$	191
8.3 Técnicas experimentales	193
8.4 Caracterización óptica	194
8.5 Estudio de las propiedades de transporte eléctrico con la temperatura	195
8.6 Modelado de la movilidad en $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$	198
8.6.1 Dispersión por ensanchamiento de banda	198
8.6.2 Dispersión por campo aleatorio	199
8.6.3 Resultados del modelo	200
8.7 Conclusiones	203
Referencias	204

CAPÍTULO 9: CONCLUSIONES FINALES Y TRABAJOS FUTUROS

9.1 Conclusiones finales	207
9.2 Trabajos futuros	208

Lista de publicaciones	213
Lista de contribuciones a congresos científicos	215
Curriculum vitae	217

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Eficiencias y costes para las diferentes generaciones de dispositivos fotovoltaicos (referencia [3]).	1
Figura 1.2 Esquema de bandas de una célula solar de banda intermedia en equilibrio.	4
Figura 1.3 Esquema de bandas de una célula solar de banda intermedia bajo excitación.	7
Figura 2.1 Esquema del implantador iónico.	18
Figura 2.2 Imágenes del implantador iónico y del panel de control.	20
Figura 2.3 Izquierda: Representación de la estructura atómica del Ti. Derecha: Representación de la estructura molecular del TiCl_4 .	21
Figura 2.4 Esquema de la acción de un campo magnético sobre una carga en movimiento.	24
Figura 2.5 Esquema del analizador de masas en el implantador iónico.	24
Figura 2.6 Izquierda: Representación de la estructura atómica de un semiconductor orientada en dirección de canalización. Derecha: Representación de la estructura atómica de un semiconductor girada 7° con respecto a una dirección de canalización.	25
Figura 2.7 Imagen del portamuestras multidosis.	26
Figura 2.8 Perfil en profundidad de impurezas resultante de la simulación en SRIM de una implantación de Ti en Si a 35 keV con una dosis de 10^{16} cm^{-2} . Se incluye la estimación del perfil usando la función de PEARSON IV.	27
Figura 2.9 Coeficiente de absorción del Si en función de la energía incidente.	30
Figura 2.10 Esquema del sistema de recocido mediante láser pulsado proporcionado por JPSA, Inc.	31
Figura 2.11 Imagen del panel de control del sistema de evaporación.	32
Figura 2.12 Imágenes de las máscaras usadas en las metalizaciones de los contactos	33
Figura 2.13 Izquierda: horno RTA. Derecha: horno de aleados.	34
Figura 2.14 Alcance proyectado en Si y en GaP en función de la energía de implantación, según una simulación en SRIM. Profundidad del fundido en función de la densidad de energía en un proceso de recocido mediante láser pulsado.	35
Figura 2.15 Esquema del fenómeno de difracción de rayos X.	39
Figura 2.16 Esquema de un sistema de caracterización de difracción de rayos X en configuración de medida θ - 2θ .	40
Figura 2.17 Esquema de un sistema de caracterización de difracción de rayos X en configuración de incidencia rasante.	40
Figura 2.18 Espectros de difracción de rayos X de Si (111) en configuración θ - 2θ y en incidencia rasante.	41
Figura 2.19 Representación del funcionamiento de la técnica ToF-SIMS.	42
Figura 2.20 Imágenes del equipo ToF-SIMS usado en esta tesis.	43
Figura 2.21 Perfil en profundidad de una muestra de Si implantada con Ti a 35 keV con una dosis de 10^{16} cm^{-2} . Se han superpuesto la simulación del mismo proceso realizada con SRIM y una estimación mediante la función de distribución de Pearson IV.	44
Figura 2.22 Esquema de un sistema de caracterización RBS.	46
Figura 2.23 Imágenes del sistema RBS utilizado: acelerador (izquierda) y cámara RBS (derecha).	46
Figura 2.24 Espectros RBS en configuración random y en configuración channeling de una muestra de Si virgen.	47
Figura 2.25 Esquema del efecto Raman.	48

Figura 2.26 Imagen del equipo utilizado en la caracterización Raman .	49
Figura 2.27 Espectro Raman de una muestra de Si (111) virgen .	49
Figura 2.28 Imagen del microscopio TEM utilizado.	52
Figura 2.29 Izquierda: imagen HRTEM de una muestra de Si virgen. Derecha: patrón ED de una muestra de Si virgen.	53
Figura 2.30 Efecto Hall en una lámina de semiconductor.	54
Figura 2.31 Izquierda: configuración de van der Pauw para la medida de la resistencia de hoja. Derecha: configuración de van der Pauw para la medida del efecto Hall .	55
Figura 2.32 a) Esquema de van der Pauw en una muestra cuadrada. b) Esquema de van der Pauw en configuración cloverleaf. c) Medida de una resistencia a 4 hilos.	56
Figura 2.33 Factor geométrico de van der Pauw en función de la relación entre las resistencias en distintas configuraciones giradas.	57
Figura 2.34 Configuración de medidas IV transversales con anillo de guarda .	59
Figura 2.35 Esquema simplificado de la estación de caracterización eléctrica .	60
Figura 3.1 Espectros RBS en configuración channeling de una muestra de Si de referencia y de una muestra de Si recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 sin implantación previa.	68
Figura 3.2 Espectros RBS en configuración channeling de muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10^{15} y $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso con densidades de energía de 0.2 y 0.8 J/cm^2 . Se incluyen los espectros en configuración channeling y random de una muestra de referencia.	69
Figura 3.3 Señal de retrodispersión normalizada en función de la inclinación alrededor de una dirección de canalización de una serie de muestras de Si implantadas con Ti con una dosis de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con 1 o 2 pulsos con una densidad de energía de 0.2 o de 0.6 J/cm^2	70
Figura 3.4 Espectros RBS en configuración channeling de muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10^{15} y $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso con densidades de energía de 0.2 , 0.6 y 0.8 J/cm^2 . a) Rango correspondiente a la superficie del Si. b) Rango correspondiente a la implantación de Ti.	71
Figura 3.5 Espectros RBS en configuración channeling y random de muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10^{15} y $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Los espectros están centrados en torno al pico correspondiente al Ti	72
Figura 3.6 Espectros Raman de muestras de Si implantado con Ti con dosis en el rango $10^{15} - 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso con densidades de energía en el rango $0.2 - 0.8 \text{ J/cm}^2$	74
Figura 3.7 Espectro Raman de muestras de Si implantadas con Ti con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocidas con un pulso con una densidad de energía en el rango $0.2 - 0.8 \text{ J/cm}^2$. Se incluye el espectro Raman de una muestra de Si de referencia sin implantar y sin recocer .	74
Figura 3.8 Espectros Raman de muestras de Si implantado con Ti con dosis en el rango $10^{15} - 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso con densidades de energía en el rango $0.2 - 0.8 \text{ J/cm}^2$. En los espectros se amplían los picos menos intensos.	75
Figura 3.9 Espectros Raman de muestras de Si implantado con Ti con dosis en el rango $10^{15} - 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con láser pulsado con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Se amplía el rango en torno a 300 cm^{-1} .	76
Figura 3.10 Espectros XRD en configuración θ - 2θ de muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10^{15} y $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con uno o dos pulsos con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .	77
Figura 3.11 Espectros GIXRD de muestras de Si implantadas con Ti con dosis en el rango $10^{15} - 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso con una densidad de energía de	80

0.8 J/cm ² . Los espectros se tomaron a ángulos rasantes de 0.1°, 0.2°, 0.3°, 0.4°, 0.5° y 3.0°.	
Figura 3.12 Espectros GIXRD de muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10 ¹⁶ y 5x10 ¹⁶ cm ⁻² y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm ² . Los espectros se tomaron a un ángulo rasante de 0.4°.	81
Figura 3.13 Perfiles ToF-SIMS de Ti en función de la profundidad de muestras de Si implantadas con Ti con dosis en el rango 10 ¹⁵ – 5x10 ¹⁶ cm ⁻² y recocidas con un pulso con una densidad de energía en el rango 0.2 – 0.8 J/cm ² .	85
Figura 3.14 Perfiles ToF-SIMS en función de la profundidad de muestras de Si implantadas con Ti con dosis en el rango 10 ¹⁵ – 5x10 ¹⁶ cm ⁻² y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm ² .	86
Figura 3.15 Imágenes TEM de láminas de Si implantadas con Ti con dosis en el rango 10 ¹⁵ – 5x10 ¹⁶ cm ⁻² y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm ² .	88
Figura 3.16 Patrones ED de la láminas de Si implantadas con Ti con dosis de a) 5x10 ¹⁶ cm ⁻² , b) 10 ¹⁶ cm ⁻² , c) 5x10 ¹⁵ cm ⁻² y d) 10 ¹⁵ cm ⁻² y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm ² .	89
Figura 3.17 Imagen HRTEM de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de 10 ¹⁵ cm ⁻² y recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm ² .	90
Figura 3.18 a) Imagen HRTEM de una muestra de Si de referencia sin implantar y sin recocer. b) Imagen HRTEM de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de 10 ¹⁵ cm ⁻² y recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm ² .	90
Figura 4.1 Esquema para calcular la resistencia de una muestra laminar cuadrada vista desde los contactos de la configuración de van der Pauw.	93
Figura 4.2 Representación de la malla de resistencias usada en PSpice para estimar la relación entre resistencia vista desde los contactos en configuración de van der Pauw y la resistencia de hoja de la muestra.	94
Figura 4.3 Representación del aumento progresivo del tamaño del contacto en la simulación de PSpice.	95
Figura 4.4 Representación de un corte transversal de una muestra en configuración de van der Pauw. Se especifican los diferentes caminos de corriente considerados en el modelo teórico.	96
Figura 4.5 Modelo de la bicapa en configuración de van der Pauw	97
Figura 4.6 Circuito equivalente del modelo de la bicapa en configuración de van der Pauw.	98
Figura 5.1 Resistencia de hoja a 300 K de muestras de Si implantadas con Ti con dosis en el rango 10 ¹³ – 10 ¹⁶ cm ⁻² y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm ² . Se incluye el rango de resistencias de hoja medidas en sustratos de referencia a 300 K. También se incluye la resistencia de hoja de la capa superficial implantada tras descontar un sustrato de referencia.	108
Figura 5.2 Característica IV a 300 K de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de 10 ¹⁵ cm ⁻² y recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm ² .	109
Figura 5.3 Valor absoluto de la movilidad Hall a 300 K de muestras de Si implantadas con Ti con dosis en el rango 10 ¹³ – 10 ¹⁶ cm ⁻² y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm ² . Se incluye el rango del valor absoluto de las movilidades Hall medidas en sustratos de referencia a 300 K.	110
Figura 5.4 Valor absoluto de la concentración de portadores a 300 K de muestras de Si implantadas con Ti con dosis en el rango 10 ¹³ – 10 ¹⁶ cm ⁻² y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm ² . Se incluye el rango de concentraciones de portadores medidas en sustratos de referencia a 300 K.	112

Figura 5.5 Valor absoluto de la movilidad Hall en función de la temperatura de una muestra de Si de referencia y de otra muestra de Si recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm ² .	113
Figura 5.6 Resistencia de hoja en función de la temperatura de 3 muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10 ¹⁵ , 5x10 ¹⁵ y 10 ¹⁶ cm ⁻² y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm ² . Se incluye la resistencia de hoja en función de la temperatura de una muestra de Si de referencia sin implantar y sin recocer .	114
Figura 5.7 Característica IV a distintas temperaturas en el rango 90 – 300 K de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de 10 ¹⁵ cm ⁻² y recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm ² .	115
Figura 5.8 Representación del efecto de la interfaz entre la capa implantada con Ti y el sustrato a 90 K y a 300 K.	116
Figura 5.9 Valor absoluto de la movilidad Hall en función de la temperatura de 3 muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10 ¹⁵ , 5x10 ¹⁵ y 10 ¹⁶ cm ⁻² y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm ² . Se incluye la movilidad Hall en función de la temperatura de una muestra de Si de referencia sin implantar y sin recocer.	118
Figura 5.10 Valor absoluto de la concentración de portadores en función de la temperatura de 3 muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10 ¹⁵ , 5x10 ¹⁵ y 10 ¹⁶ cm ⁻² y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm ² . Se incluye la concentración de portadores en función de la temperatura de una muestra de Si de referencia sin implantar y sin recocer .	119
Figura 5.11 Movilidad Hall en función de la temperatura de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de 5x10 ¹⁵ cm ⁻² y recocida con dos pulsos con una densidad de energía de 0.6 J/cm ² .	121
Figura 5.12 Valor absoluto de la concentración de portadores en función de la temperatura de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de 5x10 ¹⁵ cm ⁻² y recocida con dos pulsos con una densidad de energía de 0.6 J/cm ² .	122
Figura 5.13 Representación de la estructura de bandas de una capa superficial de Si con banda intermedia y un sustrato de Si tipo n.	126
Figura 5.14 Variación del nivel de Fermi con la temperatura en un sustrato de Si tipo n con un nivel donador a 0.05 eV con una concentración de 2.2x10 ¹³ cm ⁻³ .	127
Figura 5.15 Resultados de la simulación de la resistencia de hoja en función de la temperatura con el modelo en ATLAS.	130
Figura 5.16 Equipotenciales en un corte transversal a los contactos en la configuración de van der Pauw a 90 K y a 300 K en el modelo de ATLAS.	131
Figura 5.17 Estructura de bandas en función de la profundidad a 90 K y a 300 K en el modelo de ATLAS.	132
Figura 5.18 Resultado de la simulación de las medidas IV transversales para temperaturas en el rango 70 – 400 K en el modelo de ATLAS.	133
Figura 5.19 Representación de la estructura de la bicapa en configuración de van der Pauw desglosada.	138
Figura 5.20 Representación de la resistencia transversal entre el contacto y el sustrato .	139
Figura 5.21 Valor absoluto de la movilidad Hall y de la concentración de portadores en función de la temperatura en el rango 7 – 300 K medidos en una muestra de Si tipo n de referencia.	141
Figura 5.22 Resultados de la simulación de la resistencia de hoja en función de la temperatura con el modelo analítico .	144
Figura 5.23 Resultados de la simulación de la movilidad Hall en función de la temperatura con el modelo analítico.	144
Figura 5.24 Comparación de la relación $V/\Delta V$ medida experimentalmente y calculada con el modelo analítico en función de la temperatura. Comparación de la	146

función de desacoplo estimada con valores experimentales y calculada con el modelo analítico en función de la temperatura.	
Figura 5.25 Barrera de potencial en la interfaz entre la capa implantada y el sustrato en función de la temperatura calculada con el modelo analítico. Valor absoluto de la concentración de portadores en la banda de conducción del sustrato y de la capa implantada en función de la temperatura calculado con el modelo analítico. Se incluye el rango de concentraciones de portadores estimados en la banda intermedia.	147
Figura 5.26 a) Resistencia de hoja en función de la temperatura en el rango 7 – 300 K de un sustrato de referencia y de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de 10^{14} cm^{-2} y posteriormente recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . b) Resistencia de hoja en función de la temperatura en el rango 7 – 300 K de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de 10^{16} cm^{-2} y posteriormente recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .	149
Figura 5.27 Valor absoluto de la movilidad Hall en función de la temperatura en el rango 7 – 300 K de un sustrato de Si de referencia y de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de 10^{14} cm^{-2} y posteriormente recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .	150
Figura 5.28 Movilidad Hall en función de la temperatura en el rango 7 – 300 K de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de 10^{16} cm^{-2} y posteriormente recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .	151
Figura 5.29 Valor absoluto de la concentración de portadores en función de la temperatura en el rango 7 – 300 K de un sustrato de Si de referencia y de dos muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10^{14} cm^{-2} y 10^{16} cm^{-2} y posteriormente recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .	152
Figura 5. 30 Valor absoluto de la concentración de portadores en función de la temperatura en el rango 7 – 300 K de un sustrato de Si de referencia y de dos muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10^{14} cm^{-2} y 10^{16} cm^{-2} y posteriormente recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .	153
Figura 6.1 Espectros ToF-SIMS de dos muestras de Si implantadas con Ti a una energía de 32 keV con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocidas con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Una de las muestras ha sufrido además recocidos isócronos a 200 °C, 300 °C, 400 °C y 500 °C durante 5 minutos.	158
Figura 6.2 Resistencia de hoja en función de la temperatura de una muestra de Si implantado con Ti a 20 keV con una dosis de 10^{16} cm^{-2} y recocida con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . También se muestra la resistencia de hoja tras sucesivos recocidos a 200 °C, 300 °C y 400 °C durante 5 minutos y la resistencia de hoja en función de la temperatura de un sustrato de referencia.	159
Figura 6.3 Valor absoluto de la movilidad Hall en función de la temperatura de una muestra de Si implantado con Ti a 20 keV con una dosis de 10^{16} cm^{-2} y recocida con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . También se muestra el valor absoluto de la movilidad Hall tras sucesivos recocidos a 200 °C, 300 °C y 400 °C durante 5 minutos y el valor absoluto de la movilidad Hall en función de la temperatura de un sustrato de referencia.	160
Figura 6.4 Valor absoluto de la concentración de portadores de hoja en función de la temperatura de una muestra de Si implantado con Ti a 20 keV con una dosis de 10^{16} cm^{-2} y recocida con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . También se muestra el valor absoluto de la concentración de portadores de hoja tras sucesivos recocidos a 200 °C, 300 °C y 400 °C durante 5 minutos y el valor absoluto de la concentración de portadores de hoja en función de la temperatura de un sustrato de referencia.	161
Figura 6.5 Resistencia de hoja y valor absoluto de la movilidad Hall, a 90 K y a 300 K, de dos muestras de Si implantadas con Ti a 32 keV con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocidas con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Una de las muestras ha sufrido además recocidos isócronos a 200 °C, 300 °C, 400 °C y 500 °C durante 5 minutos y tras cada recocido se ha caracterizado a 90 K y a 300 K. Se incluye la resistencia de	164

hoja y el valor absoluto de la movilidad Hall a 90 K y a 300 K de una muestra de referencia.

Figura 7.1 Espectros Raman a temperatura ambiente de muestras de GaP recocidas con diferentes densidades de energía (0.2, 0.7 y 1.2 J/cm ²). Se incluye como referencia el espectro de una muestra sin recocer.	171
Figura 7.2 Patrones de GIXRD de muestras de GaP recocidas con diferentes densidades de energía: a) 0.2 J/cm ² , b) 0.7 J/cm ² y c) 1.2 J/cm ² .	172
Figura 7.3 Izquierda: Imágenes TEM de muestras de GaP recocidas con a) 0.2 J/cm ² , b) 0.7 J/cm ² y c) 1.2 J/cm ² . Derecha: Patrones ED de muestras de GaP recocidas con a) 0.2 J/cm ² , b) 0.7 J/cm ² y c) 1.2 J/cm ² .	174
Figura 7.4 Señal ToF-SIMS de P referenciada a la señal de Ga en función de la profundidad para muestras de GaP recocidas con diferentes densidades de energía (0.2, 0.7 y 1.2 J/cm ²). Se incluye como referencia la señal de una muestra sin recocer.	175
Figura 7.5 Resistencia de hoja en función de la temperatura de muestras de GaP recocidas con diferentes densidades de energía (0.7 y 1.2 J/cm ²). Se incluye como referencia la resistencia de hoja de una muestra sin recocer.	177
Figura 7.6 Valor absoluto de la movilidad Hall en función de la temperatura de muestras de GaP recocidas con diferentes densidades de energía (0.7 y 1.2 J/cm ²). Se incluye como referencia el valor absoluto de la movilidad Hall de una muestra sin recocer.	178
Figura 7.7 Valor absoluto de la concentración de portadores en función de la temperatura de muestras de GaP recocidas con diferentes densidades de energía (0.7 y 1.2 J/cm ²). Se incluye como referencia el valor absoluto de la concentración de portadores de una muestra sin recocer.	179
Figura 7.8 Relación de tensiones en la configuración de van der Pauw en función de la temperatura para una muestra de GaP sin recocer y para una muestra recocida con una densidad de energía de 0.7 J/cm ² .	180
Figura 7.9 Esquema de bandas hipotético de una muestra de GaP recocida mediante láser pulsado con una densidad de energía entre 0.7 y 1.2 J/cm ² .	181
Figura 7.10 Modelo eléctrico de un corte transversal de una muestra de GaP recocida con PLM medida con la configuración de van der Pauw.	182
Figura 7.11 Variación teórica con la temperatura de la distancia del nivel de Fermi a la banda de conducción en un sustrato de GaP de referencia. Variación teórica de la barrera de potencial en la banda de conducción en la interfaz entre la capa recocida y el sustrato en una muestra de GaP recocida con PLM.	183
Figura 7.12 Resistencia transversal modelada entre un contacto y el sustrato en una muestra de GaP recocida con PLM en función de la temperatura. Resistencia de una muestra de GaP de referencia vista desde dos contactos contiguos en configuración de van der Pauw en función de la temperatura. Función de desacoplo modelada para una muestra de GaP recocida con PLM en función de la temperatura.	185
Figura 7.13 Resistencia de hoja en función de la temperatura de muestras de GaP implantadas con Ti con diferentes dosis (9x10 ¹⁴ , 9x10 ¹⁵ y 1.8x10 ¹⁶ cm ⁻²) y recocidas con diferentes densidades de energía (0.7 y 1.2 J/cm ²).	186
Figura 8.1 Representación de la estructura de bandas de una aleación altamente desajustada.	189
Figura 8.2 Masa efectiva de las bandas $E_+(k)$ y $E_-(k)$ en función de la concentración de N.	192
Figura 8.3 Espectros de absorbancia para diferentes muestras de GaAs y de GaN _x As _{1-x} .	195
Figura 8.4 Valor absoluto de la concentración de portadores para diferentes muestras de GaAs y de GaN _x As _{1-x} .	196

Figura 8.5 Valor absoluto de la movilidad Hall para diferentes muestras de GaAs y de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$.	197
Figura 8.6 Valor absoluto de la movilidad Hall para dos muestras de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ con la misma concentración de N y diferente concentración de portadores.	197
Figura 8.7 Valor absoluto de la movilidad Hall para diferentes muestras de GaAs y de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. Se incluyen los resultados del modelo para las muestras de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ tipo n.	201
Figura 8.8 Estimación del modelo para la movilidad en función de la concentración de portadores para diferentes concentraciones de N a 300 K. Nivel de Fermi referenciado a $E_-(k)$ en función de la concentración de portadores a 300 K. Resultados experimentales de otras referencias: (\square) Ref. [30], (\blacktriangledown) Ref. [31], (\triangle) Ref. [32] y (\bullet) medidas en esta tesis.	202
Figura 8.9 Estimación del modelo para la movilidad en función de la concentración de N para diferentes concentraciones de portadores a 300 K. Resultados experimentales de otras referencias: (\blacktriangleleft) Ref. [30], (\bullet) Ref. [31], (\blacktriangledown) Ref. [32], (\square) Ref. [35], (\triangle) Ref. [36], (\triangleright) Ref. [37], (\diamond) Ref. [38] y (\star) medidas en esta tesis.	203

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Resumen de los parámetros usados en los procesos de fabricación de muestras.	38
Tabla 3.1 Resumen de los espesores de las láminas de Si implantadas con Ti para las diferentes dosis de implantación según las caracterizaciones con RBS y con ToF-SIMS .	86
Tabla 3.2 Resumen de los espesores de las láminas de Si implantadas con Ti para las diferentes dosis de implantación según las caracterizaciones con RBS, ToF-SIMS y TEM .	88
Tabla 4.1 Resultados de las simulaciones para el cálculo del error en la estimación de la resistencia de hoja.	94
Tabla 4.2 Resultados de las simulaciones para el cálculo de la relación entre resistencia vista desde los contactos en configuración de van der Pauw y la resistencia de hoja de la muestra.	95
Tabla 5.1 Resumen de los parámetros usados en el modelo en ATLAS .	135
Tabla 5.2 Resumen de los parámetros usados en el modelo en ATLAS y en el modelo analítico.	147

LISTA DE ABREVIATURAS

DCA	Dispersión por campo aleatorio
DEB	Dispersión por ensanchamiento de banda
ED	Difracción de electrones
EDX	Espectroscopia de dispersión de rayos X
GIXRD	Difracción de rayos X en incidencia rasante
HMA	Aleación altamente desajustada
HRTEM	Microscopia de transmisión de electrones de alta resolución
LO	Longitudinal óptico
PLM	Recocido con láser pulsado
RBS	Espectroscopia por retrodispersión Rutherford
RTA	Recocido térmico rápido
TEM	Microscopia de transmisión de electrones
TO	Transversal óptico
ToF-SIMS	Espectroscopia de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo
XRD	Difracción de rayos X

INTRODUCCIÓN

1.1 TRASFONDO

Ante el encarecimiento de los precios de la energía y la siempre creciente demanda energética, la investigación en el campo de las fuentes de energía ha obtenido un especial interés en las últimas décadas. Uniendo a esto la presión ejercida por el miedo al calentamiento global producido por el efecto invernadero, acelerado por el masivo uso de combustibles fósiles, se busca en las fuentes de energía renovables una solución a medio y largo plazo. La energía fotovoltaica ha sido siempre una opción más que razonable, debido a su virtualmente inagotable fuente, el sol, aunque las bajas eficiencias de los dispositivos y el alto coste de los mismos habían relegado a esta fuente a un lugar marginal, comparándola con otras fuentes de energía como los combustibles fósiles o la energía nuclear.

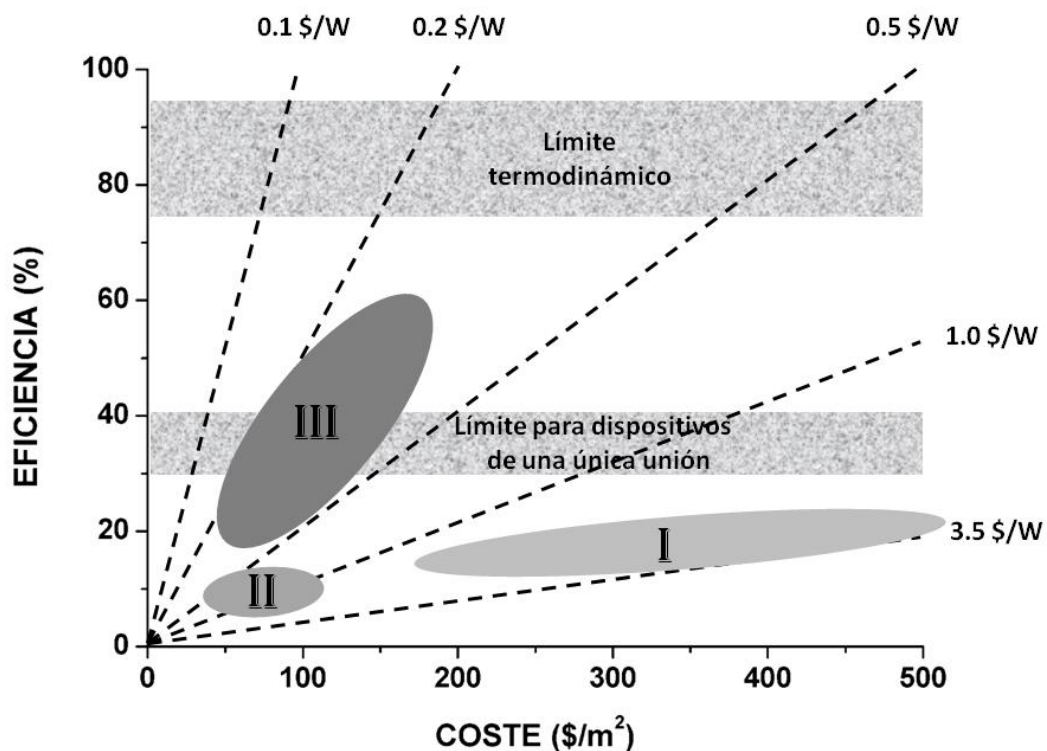


Figura 1.1 Eficiencias y costes para las diferentes generaciones de dispositivos fotovoltaicos (referencia [3]).

En la primera generación de dispositivos fotovoltaicos las eficiencias alcanzadas son relativamente altas, en torno al 18% - 20% (ver figura 1.1), aunque el coste de dichos dispositivos es alto, debido a la necesidad de una alta calidad en los sustratos, y por tanto de un procesamiento caro. En los últimos años, ante la ingente demanda de células solares basadas en Si, las reservas de Si han disminuido hasta incluso no poder hacer frente a la demanda mundial, y el precio de la materia prima ha aumentado enormemente. En la segunda generación de

dispositivos fotovoltaicos se apuesta por un abaratamiento de costes, lo cual conlleva una disminución de la eficiencia total. La base de esta generación son los dispositivos de lámina delgada: células de Si amorfo o de Si policristalino, células CIS (di-seleniuro de cobre e indio) o células de telururo de cadmio.

En la tercera generación de dispositivos fotovoltaicos [1 – 5] se pretende incrementar la eficiencia de las células solares, llegando a duplicar o incluso a triplicar el potencial de la anterior generación, pero usando técnicas y procesos de fabricación baratos, para poder acceder a un nivel de coste energético de 0.5 \$/W o incluso de 0.2 \$/W. Cumplir este objetivo podría hacer a la energía fotovoltaica una opción competitiva frente a las fuentes de energía no renovables.

Los diferentes conceptos y tecnologías propuestos en la tercera generación de dispositivos fotovoltaicos tienen el potencial de superar la eficiencia máxima impuesta por el límite termodinámico tradicional, calculado por Shockley y Queisser, y situado entre el 30% y el 40%, dependiendo del grado de concentración [6]. Estas propuestas tratan de reducir el efecto de los dos mecanismos principales que limitan la eficiencia en dispositivos de un solo bandgap: la incapacidad de absorber fotones con energía por debajo del bandgap, y la termalización de los portadores que absorben una energía por encima de la del bandgap. Una posible clasificación de las tecnologías emergentes más importantes dentro de esta nueva generación podría ser la siguiente [3, 4]:

- **Células tándem:** este tipo de células se compone a su vez de varias células diseñadas sobre semiconductores con un bandgap diferente, colocadas una encima de otra en orden descendente de tamaño de bandgap. De esta forma se consigue abarcar un rango mayor del espectro, aumentando la eficiencia. Experimentalmente se han conseguido dispositivos con una eficiencia máxima sobre el 40% en concentración.
- **Células con niveles de impurezas:** situando impurezas profundas en la red de un semiconductor, se crearan niveles dentro del bandgap, que pueden ser usados como estado intermedio entre la banda de valencia y la banda de conducción. Así, un portador podría absorber un fotón y ser promovido al estado intermedio, y allí absorber otro fotón y saltar a la banda de conducción. Estas nuevas absorciones serían a una energía menor que la del bandgap del semiconductor original, por lo que también se expandiría el rango de absorción en el espectro. La desventaja de esta tecnología es que los defectos profundos tienden a incrementar la probabilidad de recombinación no-radiativa.
- **Células con excitación multi-portador:** estos dispositivos se aprovechan de los fenómenos de generación de más de un portador cuando la energía del fotón incidente es al menos el doble de la del bandgap del semiconductor, incrementando por tanto la eficiencia cuántica.

Estos procesos son altamente improbables en semiconductores normales, aunque se ha demostrado que la probabilidad aumenta en diversos materiales con puntos cuánticos.

- **Células con conversión del espectro:** esta tecnología se basa en materiales que son capaces de absorber dos fotones de baja energía y reemitir un fotón de alta energía, o bien absorber un fotón de alta energía y emitir dos fotones de baja energía. Tras ese material se situaría una célula solar con un bandgap adaptado al espectro reemitido. En vez de adaptar el dispositivo al espectro solar lo que se intenta es adaptar el espectro al dispositivo.
- **Células con portadores calientes:** reduciendo la velocidad de termalización de los portadores fotogenerados, a la vez que recolectándolos mientras aún estén a energías elevadas, se consigue reducir la cantidad de energía desperdiciada por termalización. De esta forma se podría aumentar la eficiencia sumando los fotones de alta energía. En teoría, esta estrategia sería capaz de aprovechar todos los fotones con energía mayor a la del bandgap, lo cual es un objetivo bastante atractivo, sobre todo si se piensa en un semiconductor con un bandgap pequeño.
- **Células con banda intermedia:** aunque se asemejan a las células con niveles de impurezas esta tecnología es diferente. En vez de uno o unos pocos niveles diferenciados dentro del bandgap, los materiales de banda intermedia poseen un conjunto continuo de niveles que forman una banda. Este concepto es el origen de todo el trabajo desarrollado en esta tesis, y será estudiado más en profundidad en el siguiente apartado.

1.2 LA BANDA INTERMEDIA

La idea de introducir niveles profundos en el bandgap de un semiconductor para incrementar la absorción de fotones de baja energía no es nueva, pues tiene ya cerca de 50 años [7]. En los dispositivos tradicionales de una sola unión, los fotones de energía menor a la del bandgap del semiconductor son desaprovechados, exceptuando la improbable situación de la absorción de varios fotones simultáneamente por parte del mismo electrón. Hay por tanto un amplio rango del espectro electromagnético que no se aprovecha en la generación fotovoltaica. Cuando existen estados permitidos dentro del bandgap de un semiconductor, un electrón puede absorber un fotón incidente para saltar desde la banda de valencia a alguno de dichos estados permitidos. La energía necesaria es menor a la del bandgap. Si el tiempo de vida de ese electrón en el estado intermedio en el que se encuentra es lo suficientemente alto, es probable que pueda absorber otro fotón con la energía suficiente como para llevarlo desde dicho estado intermedio a la banda de conducción. El resultado final es que un electrón ha sido promovido desde la banda de valencia a la banda de conducción gracias a la absorción de dos fotones de energía menor a la del bandgap.

Este proceso se puede visualizar en la figura 1.2, donde se ha representado un esquema de bandas de una célula solar de banda intermedia genérica. El proceso 1 representa la absorción del primer fotón, el cual hace saltar al portador desde la banda de valencia a la banda intermedia. El proceso 2 representa la absorción del segundo fotón, que promueve al portador desde la banda intermedia a la banda de conducción. El proceso 3 es el mecanismo tradicional de absorción de un fotón de energía mayor a la del bandgap, que llevaría a un portador desde la banda de valencia a la banda de conducción directamente. La obtención de un portador en la banda de conducción mediante los procesos 1 y 2 tendría una eficiencia cuántica máxima de 0.5.

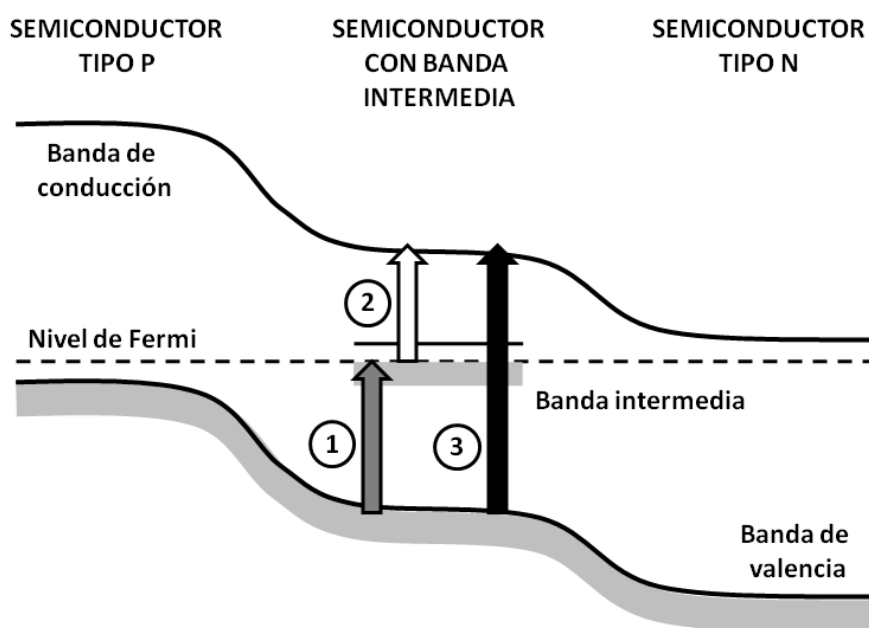


Figura 1.2 Esquema de bandas de una célula solar de banda intermedia en equilibrio.

En principio, tanto las células basadas en niveles profundos de impurezas como las células con banda intermedia pueden responder a la descripción anterior. No obstante, las dos tecnologías son, por definición, diferentes. Cuando en la red de un semiconductor se introduce una impureza profunda, se crea en el bandgap un estado permitido asociado a dicha impureza, que suele actuar como trampa, aumentando la recombinación. Por esta razón, las impurezas profundas han sido siempre evitadas en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Sin embargo, cuando el nivel de impurezas es lo suficientemente alto, los electrones asociados a dichas impurezas dejan de estar completamente ligados, debido a un efecto de apantallamiento por la proximidad [8]. Al estar tan cerca, las funciones de onda asociadas a los electrones se solapan, de tal forma que los electrones quedan deslocalizados. Por el principio de exclusión de Pauli, las energías de los electrones deben de ser necesariamente diferentes, lo que determina que a medida que aumenta la concentración de impurezas los niveles energéticos se desdoblan. A partir de cierta concentración de impurezas, la distancia entre los diferentes niveles energéticos es tan pequeña que puede considerarse despreciable, y lo que resulta es un continuo

de niveles que formaría una banda [9]. Ese límite de formación de la banda es el denominado límite de la transición de Anderson-Mott [10, 11], o simplemente límite de Mott [12, 13]. Esta nueva banda actuaría de forma similar a las tradicionales bandas de valencia y de conducción. Un portador situado en dicha banda tendría, debido a su carácter deslocalizado, un tiempo de vida mayor al que le caracterizaría de estar en situado en un nivel de impureza localizado [14].

Así, en una célula con niveles de impurezas, un portador que acceda a un nivel intermedio tras absorber un fotón, debe relativamente rápido absorber otro fotón que le lleve a la banda de conducción, o de lo contrario se recombinará hacia la banda de valencia nuevamente. Sin embargo, en una célula de banda intermedia, un fotón que salte a la banda intermedia puede conducir libremente por la misma, y posteriormente absorber otro fotón que le lleve a la banda de conducción. Evidentemente también existe el fenómeno de recombinación en un material de banda intermedia, pero su efecto pernicioso será mucho menor, ya que se prevé una recuperación de los tiempos de vida asociados a los niveles intermedios cuando la banda se forma.

Se ha demostrado teóricamente, que en condiciones ideales, una célula solar con banda intermedia tiene el potencial de alcanzar una eficiencia máxima de hasta un 63.1%, dependiendo del bandgap del semiconductor base, de la posición de la banda intermedia dentro de dicho bandgap, y del nivel de concentración [15]. El bandgap óptimo sería de aproximadamente 1.93 eV, con la banda intermedia en torno a 0.7 eV de distancia de la banda de conducción o de la banda de valencia. En un esquema ligeramente diferente, en el que se introduce una aportación importante de la generación Auger, la eficiencia máxima se incrementa al 70%, estando el bandgap óptimo cercano al del Si [16]. Posteriores estudios teóricos proponen una situación en la que se incorpora más de una banda entre la banda de valencia y la banda de conducción, resultando en eficiencias máximas de hasta 71.7%, 80% y 85% dependiendo del número de bandas [17 – 19]. Aunque casos como el de la formación de infinitas bandas plantean enormes dificultades experimentales, demuestran el potencial del concepto de banda intermedia. Estas eficiencias máximas están muy por encima del límite termodinámico teorizado por Shockley y Queisser [6].

Los valores de las eficiencias comentados se calculan en todo momento en condiciones ideales. Estas condiciones ideales son difícilmente alcanzables, aunque determinados parámetros se pueden ajustar experimentalmente en la dirección del óptimo. Existen además otros aspectos tecnológicos fundamentales en una célula solar con banda intermedia [20]:

- La banda intermedia debe estar aislada eléctricamente de los contactos por los cuales se extrae la fotocorriente. La razón es simple: si la banda intermedia se contacta externamente, la tensión de circuito abierto se verá reducida, y por lo tanto la potencia extraída disminuirá.

En ese caso, es probable que cualquier mejora en la fotocorriente debida al incremento de la absorción por los portadores de energía menor a la del bandgap se vea contrarrestada por el decremento en la tensión de circuito abierto. En el esquema típico de una célula de banda intermedia el material de banda intermedia se sitúa entre un semiconductor tipo p y otro tipo n, contactando externamente estos últimos, y aislando por tanto la banda intermedia (ver figura 1.2). El aislamiento de la banda intermedia implica que los portadores en dicha banda no pueden ser extraídos directamente, sino que antes deben ser promovidos a la banda de conducción.

- La banda intermedia debe estar semillena, es decir, tener un carácter metálico. Una banda vacía de portadores no tendría sentido, ya que la probabilidad de una transición entre la banda intermedia y la banda de conducción sería despreciable. El caso de una banda completamente llena es análogo. La absorción de la transición entre la banda de valencia y la banda intermedia sería despreciable, ya que no habría estados vacíos en la última. En el caso intermedio en el que la banda está semillena, la situación es la ideal, ya que se absorberían fotones en ambas transiciones, y la eficiencia total podría llegar a ser la óptima.
- La banda intermedia debe estar relativamente alejada de la banda de conducción y de la banda de valencia. El nivel energético de la banda debería estar próximo a un tercio del valor del bandgap con respecto a una de las otras bandas para que la eficiencia se maximizara [15]. Además, una banda intermedia cercana a una de las otras bandas puede llegar a solaparse con ellas, con lo que se perdería toda la ventaja de la estructura.
- Los 3 posibles procesos de absorción dentro de la estructura de la célula solar con banda intermedia permiten determinar la población de portadores en las 3 bandas mediante 3 cuasi-niveles de Fermi, uno para la banda de valencia, otro para la banda intermedia y otro para la banda de conducción. Este es probablemente el condicionante más importante del concepto de banda intermedia. Debido a que la banda intermedia se supone aislada, y tan solo se contacta externamente las zonas tipo p y tipo n, el voltaje externo estará determinado por la diferencia entre los cuasi-niveles de Fermi de la banda de conducción y de la banda de valencia. Esta diferencia estará limitada por el bandgap del semiconductor, es decir, la diferencia entre la banda de conducción y la banda de valencia, y no por ninguno de los otros nuevos bandgaps asociados a la aparición de la banda intermedia. De esta forma se mantiene la tensión de salida al mismo tiempo que se incrementa la fotocorriente mediante la absorción de fotones en los procesos 1 y 2 (ver figura 1.3), aumentando la eficiencia total del sistema.
- La absorción debe ser selectiva para maximizar la eficiencia. Los coeficientes de absorción asociados a las 3 transiciones posibles no deben solaparse. Esto significa que para una determinada energía de un fotón, de las transiciones con energía menor a la de dicho fotón, la transición de mayor energía debe ser mucho más probable que las otras dos. De no darse

esta condición, un portador podría absorber un fotón de energía alta en una transición de energía baja, desaprovechando parte de dicha energía.

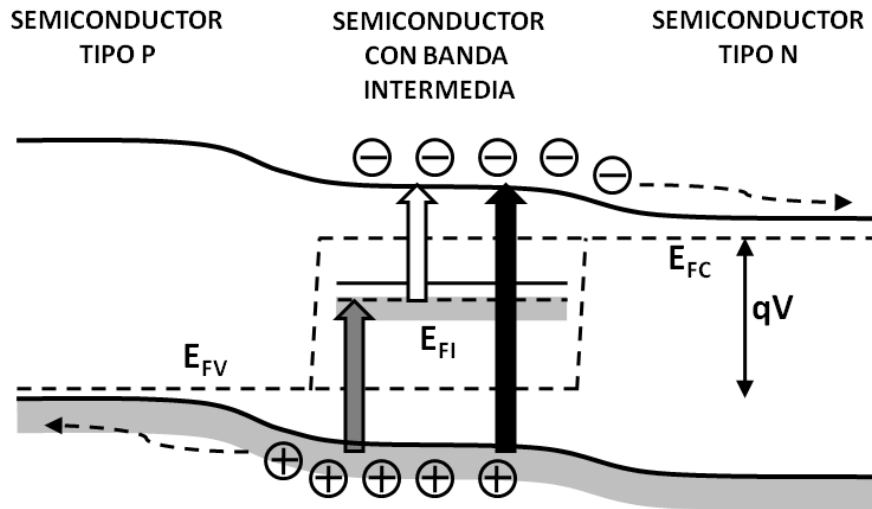


Figura 1.3 Esquema de bandas de una célula solar de banda intermedia bajo excitación.

Una célula solar con banda intermedia analizada en condiciones ideales tiene un potencial extraordinario. No obstante, el análisis de las diferentes propiedades en condiciones realistas resulta en eficiencias algo menores. Numerosos estudios han sido publicados detallando la variación de diferentes parámetros del dispositivo y comparando los resultados con el modelo ideal. Por ejemplo, se ha determinado teóricamente la variación de la eficiencia debido al solapamiento de los coeficientes de absorción de las diferentes transiciones, concluyendo que en general la eficiencia máxima se ve reducida [21, 22]. También se ha estudiado el efecto de la absorción intrabanda en la banda intermedia [23, 24] o la limitación de la eficiencia considerando el dispositivo bajo la acción del espectro AM1.5 en vez de bajo la acción de un cuerpo negro ideal [25]. De especial interés es el análisis hecho del efecto de los distintos procesos de recombinación en una célula con banda intermedia, por ejemplo en la referencia [26].

Uno de los principales aspectos de la teoría de la banda intermedia es el resultado contra intuitivo de la supresión de la recombinación no radiativa cuando la banda intermedia se forma, al superar la concentración de impurezas el límite de Mott [27]. La existencia de niveles profundos en el bandgap de un semiconductor ha sido siempre considerada como fuente de recombinación no radiativa, o recombinación Shockley-Read-Hall [28, 29]. Este proceso puede degradar considerablemente el funcionamiento de un dispositivo fotovoltaico, por lo que las impurezas profundas son siempre evitadas en la fabricación de los mismos. No obstante, la teoría de la banda intermedia incluye precisamente este tipo de niveles en una alta concentración.

En general, se entiende que la energía de un electrón que se recombina pasa a fonones de la red. Sin embargo, es sabido que los fonones suelen tener energías máximas de en torno a varias decenas de milielectrón-voltio, y considerando que el bandgap de un semiconductor como el Si es de aproximadamente 1.12 eV, se requerirían que muchos fonones aparecieran para absorber dicha energía, lo cual es muy improbable. Una impureza profunda que adquiere la energía y el momento de un electrón que se recombina desde la banda de conducción hacia un estado localizado asociado a dicha impureza, comenzará a vibrar en un modo característico, que será diferente de aquellos modos de vibración de la red. La impureza estará entonces en un estado excitado. A continuación, dicha impureza tenderá a relajarse, transmitiendo la energía del estado excitado a la red, emitiendo para ello un número determinado de fonones [30]. Es lo que se conoce como recombinación multifonónica y representa el mecanismo de recombinación no radiativa asociado a las impurezas profundas cuando su concentración es relativamente baja.

Por otro lado, si la concentración de impurezas profundas es lo suficientemente alta, superando el límite de Mott, la distancia entre impurezas es tan pequeña que la interacción entre ellas ya no es despreciable. Esta interacción hace que los modos de vibración de las impurezas estén más restringidos, y por tanto la impureza no podrá pasar a un estado excitado tan libremente para absorber la energía de un electrón que se recombina. Cuando la concentración es alta los modos de vibración de las impurezas deben parecerse a los de una red cristalina perfecta, es decir, que estarían en el rango de energía de los fonones. Así, las impurezas no podrían capturar la energía de un electrón al recombinarse, y por lo tanto se reduciría la probabilidad de recombinación no radiativa. Una de las consecuencias más directas de este fenómeno es que los tiempos de vida asociados a los estados de una banda intermedia deben ser mayores que los asociados a los estados localizados de las impurezas cuando la concentración es relativamente baja.

1.3 EL LÍMITE DE MOTT Y LA BANDA DE IMPUREZAS

Teóricamente, las técnicas para obtener un material de banda intermedia son variadas [8], y serán enumeradas en el siguiente epígrafe. En esta tesis se ha optado por la aproximación de una banda intermedia formada por impurezas profundas. Los fenómenos asociados a una banda de impurezas en un semiconductor han sido casi siempre estudiados desde el punto de vista de impurezas superficiales, las cuales pueden formar una banda muy cercana a la banda de conducción o a la banda de valencia. Este tipo de bandas no reúne las condiciones adecuadas para formar parte de una célula solar de banda intermedia de alta eficiencia. No obstante, todos los resultados del estudio de las propiedades de una banda de impurezas superficiales podrían

ser similares en una banda de impurezas profundas. Experimentalmente es de vital importancia conocer ciertos parámetros asociados a la formación de una banda de impurezas:

- El valor mínimo de la concentración de impurezas a partir del cual la banda se forma. Este valor es el límite teórico de Mott, que dependerá en general del radio atómico de la impureza y del semiconductor en el que se introduce [31]. Revisando la enorme cantidad de estudios realizados para la obtención de este valor límite y debido a la controversia entre los distintos resultados, resulta complicado establecer un valor concreto para el límite de Mott. Debido a la relación directa del estudio realizado en la referencia [14] con la teoría de la banda intermedia, en esta tesis se tomará como referencia el valor de $N = 5.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. No obstante, hay que tener en cuenta que la formación de la banda de impurezas no suele considerarse un proceso abrupto al variar la concentración de impurezas sino más bien una transición suave [32 - 34]. Aquellas impurezas en las que las funciones de onda de los electrones sean más reducidas en el espacio tendrán un límite de Mott más alto, ya que las funciones de onda de impurezas vecinas tardarán más en solaparse. Cabe esperar por tanto, que aquellas impurezas que tengan a sus electrones más fuertemente ligados tendrán un límite de Mott mayor [35].
- Además de superar una concentración de impurezas mínima, es interesante analizar la posición en la que las impurezas deben situarse dentro de la red cristalina del semiconductor, ya que una posición sustitucional puede dar un resultado muy diferente al de una posición intersticial [36]. También es interesante conocer las consecuencias de un posicionamiento completamente aleatorio de las impurezas frente a un posicionamiento ordenado, o incluso la formación de una subred.
- Las propiedades de transporte eléctrico de la banda: el tipo, la concentración, la movilidad y la masa efectiva de los portadores son propiedades que necesariamente deben ser caracterizadas. El tipo, electrones o huecos, de los portadores en la banda de impurezas dependerá de la forma de la relación de dispersión de la banda y del grado de llenado de la misma. Teóricamente cualquiera de los dos tipos de portadores podría ser el responsable de la conducción en una banda de impurezas [9, 37, 38]. La concentración de portadores en la banda de impurezas dependerá no solo de la concentración de impurezas, sino también del número de electrones que aporte cada impureza a la conducción. En general, debido a que el límite de Mott es una concentración muy alta, la concentración de portadores en una banda de impurezas será alta. Además, en el caso de que la banda de impurezas fuera estrecha, la movilidad se vería reducida, ya que la masa efectiva de los portadores sería muy alta [9]. Esto también podría implicar que la movilidad de los portadores en la banda de impurezas podría considerarse prácticamente invariable con la temperatura [39, 40]. No obstante, una baja movilidad en una banda intermedia no debería ser un inconveniente, ya que no se

requiere conducción por la misma para un funcionamiento óptimo de una célula solar de banda intermedia [41]. Por último, es interesante considerar que dado que una banda de impurezas formada por centros profundos está alejada de la banda de conducción y de la banda de valencia, la generación térmica de portadores entre la banda de valencia y la banda de impurezas o entre la banda de impurezas y la banda de conducción será relativamente débil. Uniendo esto a la alta concentración de portadores de la banda de impurezas, se puede considerar que en general la concentración de portadores en la banda de impurezas será prácticamente constante en los rangos de temperaturas típicamente caracterizados ($T < 300$ K).

1.4 MATERIALES CON BANDA INTERMEDIA

En la última década se ha realizado un intenso estudio teórico con el objetivo de predecir aquellos materiales capaces de exhibir las propiedades de un material con banda intermedia. Una posible clasificación de los tipos de materiales con banda intermedia podría ser la siguiente:

- Materiales con puntos cuánticos. Los puntos cuánticos tienen niveles discretos de energía dentro del bandgap del semiconductor, y debido a la periodicidad de dichos puntos y a su proximidad, estos niveles pueden llegar a solaparse y formar una banda intermedia [42]. Este tipo de materiales han permitido demostrar muchas de las propiedades fundamentales de un material de banda intermedia, como por ejemplo el solapamiento de las funciones de onda definidas por los puntos cuánticos [43], la formación de una banda intermedia semi-llena [44], la generación de fotocorriente debida a la absorción de fotones de energía menor a la del bandgap [45, 46], o el desdoblamiento de los 3 cuasi-niveles de Fermi [47].
- Aleaciones altamente desajustadas. Estas aleaciones están formadas por elementos con una electronegatividad o/y un tamaño muy diferente a los del semiconductor base. La interacción entre los niveles localizados de la impureza introducida y los estados deslocalizados del semiconductor base produce un desdoblamiento de bandas, resultando en una estructura similar a la de los materiales con banda intermedia. Actualmente, tres de los materiales más interesantes para su aplicación en el diseño de células solares de banda intermedia son el GaNAsP [48], el ZnMnOTe [49, 50] y el AlGaNaS [51].
- Semiconductores tradicionales con banda de impurezas profundas. El estudio de este tipo de materiales es el principal objetivo de esta tesis.

- Otros materiales. Aquí se pueden agrupar otro tipo de materiales o aleaciones que teóricamente pueden tener banda intermedia pero que no pueden englobarse en los grupos anteriores, como por ejemplo tiospinelas basadas en indio [52] o calcopiritas [53].

Además, algunos de estos materiales han sido usados en el diseño de células solares de banda intermedia. Los casos más destacados son el de la célula solar basada en puntos cuánticos y el de la célula solar basada en ZnTe:O [54].

1.5 OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

El objetivo principal de esta tesis es la obtención de materiales con banda intermedia basados en Si y en GaP mediante la técnica de implantación iónica. Los materiales con banda intermedia basados en impurezas profundas plantean la dificultad de introducir una altísima concentración de dichas impurezas en el semiconductor base. La tarea concreta de introducir la impureza en alta concentración se puede resolver mediante el uso de la técnica de implantación iónica. Sin más que incrementar el tiempo de implantación y por tanto la dosis implantada, se puede aumentar la concentración de la impureza hasta el nivel requerido. Debido a este potencial, en esta tesis doctoral se ha elegido la implantación iónica como herramienta fundamental. No obstante, la utilización de esta técnica deriva en otro problema adicional, si cabe más difícil de solucionar: es necesaria la reconstrucción de la estructura cristalina del semiconductor dañada en el mismo proceso de implantación.

Típicamente, en fabricación microelectrónica estándar, esta tarea se lleva a cabo usando técnicas de recocido térmico, en especial el recocido térmico rápido. El principal inconveniente en esta fase del proceso sigue siendo la alta concentración de impurezas involucrada, que en general será mucho mayor que el límite de solubilidad sólida de la impureza en el material [55]. Aunque se ha demostrado que la utilización de la técnica de recocido térmico rápido puede producir materiales en los que se supera el límite de solubilidad sólida en equilibrio [56], estudios previos han demostrado la no idoneidad de esta técnica, fundamentalmente porque incluso superando el límite de solubilidad sólida en equilibrio, la concentración alcanzada no es suficiente como para llegar al límite de Mott, ya que las impurezas profundas suelen tener solubilidades muy bajas.

La técnica elegida para el tratamiento térmico tras la implantación iónica es el recocido con láser pulsado (Pulsed Laser Melting o PLM) [57]. Este proceso es capaz de reconstruir la estructura cristalina del material dañado, consiguiendo como resultado un material en el que el límite de solubilidad sólida en equilibrio puede superarse en varios órdenes de magnitud, obteniendo al mismo tiempo una buena estructura cristalina. El PLM es la herramienta usada

para cumplir 2 de los objetivos secundarios: superar el límite de solubilidad sólida de la impureza en el semiconductor, y posteriormente conseguir superar el límite de Mott. En todo momento se busca una buena calidad cristalina en el material resultante.

Los semiconductores elegidos para la obtención de materiales con banda intermedia son el Si y el GaP. A pesar del relativo bajo bandgap del Si, un material con banda intermedia basado en Si sería de una enorme importancia, ya que es el semiconductor más abundante y el más estudiado, y debido a esto la tecnología basada en Si está ampliamente desarrollada. Un material de banda intermedia basado en GaP es también muy interesante, ya que los cálculos teóricos predicen que dicho material podría ser uno de los más eficientes, pues el bandgap del GaP está muy cercano al óptimo [15]. Como impureza profunda se ha elegido en ambos casos al Ti. En el caso del GaP, existían estudios teóricos previos que apuntaban a que la introducción de Ti en GaP en altas concentraciones daría como lugar a un material con banda intermedia [58]. En el caso del Si ese estudio previo no existía, pero dado que el Ti es un conocido centro profundo en Si [59, 60], y que no se disponía de ninguna otra información adicional relacionada con la formación de la banda intermedia en Si, se realizó la misma elección. Estudios teóricos posteriores al inicio de este trabajo han validado la elección del Ti como impureza profunda para la obtención de una banda intermedia en Si [36].

Es interesante comentar que el Ti es un elemento en el que se produce una hibridación entre sus orbitales mas externos, de forma similar a como ocurre en el Si, pero en este caso la hibridación es de tipo s-d. El resultado es que aun teniendo tan solo 2 electrones en su última capa, el Ti tiene valencia 4, y teóricamente sería capaz de aportar hasta 4 electrones a una banda de impurezas. El estudio de las propiedades de estos materiales generará una base de conocimiento que será primordial para la identificación y la caracterización experimental de otros materiales con banda intermedia basados en impurezas profundas.

Una vez obtenido un material presumiblemente con banda intermedia, el siguiente paso es su caracterización. Se han realizado exhaustivos análisis estructurales así como una importante caracterización eléctrica de los materiales implantados y recocidos con PLM. El objetivo buscado es demostrar que la banda intermedia efectivamente se ha formado. Por último, y como objetivo final, se busca que los materiales con banda intermedia posean características atractivas para la fabricación de una célula solar, como por ejemplo buena calidad cristalina, altos tiempos de vida en la banda intermedia o alta estabilidad térmica.

Conviene remarcar que el trabajo realizado en esta tesis es completamente novedoso, por varias razones. En primer lugar, no se ha encontrado ningún estudio experimental previo en la literatura enfocado directamente a la obtención de materiales con banda intermedia basados en impurezas profundas, encontrando que la base principal de conocimiento al comenzar este

trabajo fue únicamente la experiencia en implantación iónica, en tratamientos térmicos y en caracterización eléctrica. La razón de que no existan trabajos previos es que el problema de las impurezas profundas en semiconductores ha sido siempre tratado en bajas concentraciones, ya que el objetivo fundamental era casi siempre la purificación de dichos semiconductores. Esto ha implicado un trabajo arduo de preparación y cierta dosis de intuición, sobre todo en las primeras fases. En segundo lugar, el estudio realizado en esta tesis ha dado como lugar a los primeros resultados experimentales sobre materiales con banda intermedia basados en Si.

1.6 ESTRUCTURA DE LA TESIS DOCTORAL

Tras la introducción, se describirá brevemente la estructura de este trabajo. Se ha hecho una división en dos partes, la primera y más extensa, orientada al estudio del Si implantado con Ti como material de banda intermedia, y la segunda, en la que se analizan los resultados obtenidos en GaP y en $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. Tras el presente capítulo de introducción, en el capítulo 2 se describirán brevemente las técnicas experimentales usadas en este trabajo, justificando en cada caso su elección. En el capítulo 3 se detallarán los principales resultados de la caracterización estructural realizada sobre las muestras de Si. En el capítulo 4 se desarrollará un modelo analítico para su aplicación en el estudio de la caracterización eléctrica. En el capítulo 5 se mostrarán los resultados de dicha caracterización eléctrica sobre Si implantado con Ti y recocido con PLM, estudiando las propiedades de transporte eléctrico en función de la temperatura y de la dosis de Ti implantada. En el capítulo 6 se realizará un estudio de estabilidad térmica de los materiales analizados en el capítulo 5. En el capítulo 7 se realizará un análisis estructural y eléctrico del GaP recocido con PLM, sin y con implantación previa de Ti. En el capítulo 8 se realizará un estudio de las propiedades del $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, tanto ópticas como eléctricas, y se desarrollará un modelo para estimar la movilidad en función de la concentración de portadores, la concentración de N y la temperatura. Por último, en el capítulo 9 se detallarán las principales conclusiones de la tesis y se expondrán las líneas de trabajo futuro, basadas en los resultados obtenidos.

REFERENCIAS

- [1] A. Martí y A. Luque, “*Next generation photovoltaics: High efficiency through full spectrum utilization*”, Institute of Physics, Bristol (2003).
- [2] M. A. Green, *Third generation photovoltaics: Advanced solar energy conversion*, Springer, New York (2003).
- [3] G. Conibeer, “*Third-generation photovoltaics*”, *Materials Today* **10**, 42 – 50 (2007).
- [4] G. F. Brown y J. Wu, “*Third generation photovoltaics*”, *Laser and Photonics Reviews* **3**, 394 – 405 (2009).

- [5] D. M. Bagnall y M. Boreland, “Photovoltaic technologies”, *Energy Policy* **36**, 4390 – 6 (2008).
- [6] W. Shockley y H. J. Queisser, “Detailed balance limit of efficiency of p-n junctions solar cells”, *Journal of Applied Physics* **32**, 510 – 9 (1961).
- [7] M. Wolf, “Limitations and possibilities for improvement of photovoltaic solar energy converters. Part I: considerations for Earth’s surface operation”, *Proceedings of the Institute of Radio Engineers* **48**, 1246 – 63 (1960).
- [8] A. Luque y A. Martí, “Recent progress in intermediate band solar cells”, *Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Vols. 1 & 2, 49 – 52 (2006).
- [9] C. Erginsoy, “On the mechanism of impurity band conduction in semiconductors”, *Physical Review* **80**, 1104 – 5 (1950).
- [10] P. W. Anderson, “Absence of diffusion in certain random lattices”, *Physical Review* **109**, 1492 – 505 (1958).
- [11] D. Belitz y T. R. Kirkpatrick, “The Anderson-Mott transition”, *Review of Modern Physics* **66**, 261 – 380 (1994).
- [12] N. F. Mott, “Impurity band conduction. Experiment and theory. The metal-insulator transition in an impurity band”, *Le Journal de Physique Colloques* **37**, C4-301 – 6 (1976).
- [13] N. F. Mott, “Metal-insulator transition”, *Reviews of Modern Physics* **40**, 677 – 83 (1968).
- [14] A. Luque, A. Martí, E. Antolín y C. Tablero, “Intermediate bands versus levels in non-radiative recombination”, *Physica B* **382**, 320 – 7 (2006).
- [15] A. Luque y A. Martí, “Increasing the efficiency ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels”, *Physical Review Letters* **78**, 5014 – 7 (1997).
- [16] M. Ley, J. Boudaden y Z. T. Kuznicki, “Thermodynamic efficiency of an intermediate band photovoltaic cell with low threshold Auger generation”, *Journal of Applied Physics* **98**, 044905.1 – 5 (2005).
- [17] A. S. Brown, M. A. Green y R. P. Corkish, “Limiting efficiency for a multi-band solar cell containing three and four bands”, *Physica E* **14**, 121 – 5 (2002).
- [18] R. W. Peng, M. Mazzer y K. W. J. Barnham, “Efficiency enhancement of ideal photovoltaic solar cell by photonic excitations in multi-intermediate band structures”, *Applied Physics Letters* **83**, 770 – 2 (2003).
- [19] A. S. Brown y M. A. Green, “Intermediate band solar cell with many bands: ideal performance”, *Journal of Applied Physics* **94**, 6150 – 8 (2003).
- [20] L. Cuadra, A. Martí y A. Luque, “Present status of intermediate band solar cell research”, *Thin Solid Films* **451 – 452**, 593 – 9 (2004).
- [21] T. S. Navruz y M. Saritas, “Efficiency variation of the intermediate band solar cell due to the overlap between absorption coefficients”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92**, 273 – 82 (2008).
- [22] L. Cuadra, A. Martí y A. Luque, “Influence of the overlap between the absorption coefficients on the efficiency of the intermediate band solar cell”, *IEEE Transactions on Electron Devices* **51**, 1002 – 7 (2004).
- [23] M. Y. Levy y C. Honsberg, “Solar cell with an intermediate band of finite width”, *Physical Review B* **78**, 165122.1 – 6 (2008).
- [24] M. Y. Levy y C. Honsberg, “Intraband absorption in solar cells with an intermediate band”, *Journal of Applied Physics* **104**, 113103.1 – 5 (2008).
- [25] S. P. Bremner, M. Y. Levy y C. B. Honsberg, “Limiting efficiency of an intermediate band solar cell under a terrestrial spectrum”, *Applied Physics Letters* **92**, 171110.1 – 3 (2008).
- [26] A. S. Lin, W. Wang y J. D. Phillips, “Model for intermediate band solar cells incorporating carrier transport and recombination”, *Journal of Applied Physics* **105**, 064512.1 – 8 (2009).
- [27] A. Martí, L. Cuadra, N. López y A. Luque, “Intermediate band solar cells: Comparison with Shockley-Read-Hall recombination”, *Semiconductors* **38**, 946 – 9 (2004).
- [28] W. Shockley y W. T. Read, “Statistics of the recombinations of holes and electrons”, *Physical Review* **87**, 835 – 42 (1952).
- [29] R. N. Hall, “Electron-hole recombination in germanium”, *Physical Review* **87**, 387 (1952).

- [30] D. V. Lang y C. H. Henry, “Nonradiative recombination at deep levels in GaAs and GaP by lattice-relaxation multiphonon emission”, *Physical Review Letters* **35**, 1525 – 8 (1975).
- [31] N. F. Mott, “Metal-insulator transition”, *Review of Modern Physics* **40**, 677 – 83 (1968).
- [32] M. N. Alexander y D. F. Holcomb, “Semiconductor-to-metal transition in n-type group IV semiconductors”, *Review of Modern Physics* **40**, 815 – 29 (1968).
- [33] K. F. Berggren y B. Sernelius, “Critical concentration for the metal-non metal transition in n-type germanium and silicon”, *Le Journal de Physique Colloques* **37**, C4-317 – 21 (1976).
- [34] E. M. Conwell, “Impurity band conduction in germanium and silicon”, *Physical Review* **103**, 51 – 61 (1956).
- [35] G. A. Swartz, “Low-temperature Hall coefficient and conductivity in heavily doped silicon”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **12**, 245 – 59 (1960).
- [36] K. Sánchez, I. Aguilera, P. Palacios y P. Wahnón, “Assessment through first-principles calculations of an intermediate-band photovoltaic material based on Ti-implanted silicon: Interstitial versus substitutional origin”, *Physical Review B* **79**, 165203.1 – 7 (2009).
- [37] T. Matsubara y T. Kaneyoshi, “Contribution to the theory of impurity band conduction. II – Hall effect”, *Progress of Theoretical Physics* **40**, 1257 – 72 (1968).
- [38] A. Aldea, “Theory of the Hall effect in disordered systems: Impurity band conduction (II)”, *Physica Status Solidi (b)* **22**, 377 – 80 (2006).
- [39] S. Liu, K. Karrai, F. Dunmore, H. D. Drew, R. Wilson, G. A. Thomas, “Thermal activation of carriers from a metallic impurity band”, *Physical Review B* **48**, 11394 – 7 (1993).
- [40] R. K. Ray y H. Y. Fan, “Impurity conduction in silicon”, *Physical Review* **121**, 768 – 79 (1961).
- [41] A. Luque, A. Martí, N. López, E. Antolín, E. Cánovas, C. Stanley, C. Farmer y P. Díaz, “Operation of the intermediate band solar cell under nonideal space charge region conditions and half filling of the intermediate band”, *Journal of Applied Physics* **99**, 094503.1 – 9 (2006).
- [42] A. Martí, N. López, E. Antolín, E. Cánovas, C. Stanley, C. Farmer, L. Cuadra y A. Luque, “Novel semiconductor solar cell structures: The quantum dot intermediate band solar cell”, *Thin Solid Films* **511 – 512**, 638 – 44 (2006).
- [43] E. Cánovas, A. Martí, N. López, E. Antolín, P. G. Linares, C. D. Farmer, C. R. Stanley y A. Luque, “Application of the photorefectance technique to the characterization of quantum dot intermediate band materials for solar cells”, *Thin Solid Films* **516**, 6943 – 7 (2008).
- [44] A. Martí, L. Cuadra y A. Luque, “Partial filling of a quantum dot intermediate band for solar cells”, *IEEE Transactions on Electron Devices* **48**, 2394 – 9 (2001).
- [45] A. Martí, E. Antolín, C. R. Stanley, C. D. Farmer, N. López, P. Díaz, E. Cánovas, P. G. Linares, y A. Luque, “Production of photocurrent due to intermediate-to-conduction-band transition: A demonstration of a key operating principle of the intermediate-band solar cell”, *Physical Review Letters* **97**, 247701.1 – 4 (2006).
- [46] E. Antolín, A. Martí, C. R. Stanley, C. D. Farmer, E. Cánovas, N. López, P. G. Linares y A. Luque, “Low temperatura characterization of the photocurrent produced by two-phonon transitions in a quantum dot intermediate band solar cell”, *Thin Solid Films* **516**, 6919 – 23 (2008).
- [47] A. Luque, A. Martí, N. López, E. Antolín, E. Cánovas, C. Stanley, C. Farmer, L. J. Caballero, L. Cuadra y J. L. Balenzategui, “Experimental analysis of the quasi-Fermi level split in quantum dot intermediate-band solar cells”, *Applied Physics Letters* **87**, 083505.1 – 3 (2005).
- [48] K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, D. Bour, R. Farshchi, O. D. Dubon, S. X. Li, I. D. Sharp y E. E. Haller, “Multiband GaNAsP quaternary alloys”, *Applied Physics Letters* **88**, 092110.1 – 3 (2006).
- [49] K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, W. Shan, J. W. Beeman, M. A. Scarpulla, O. D. Dubon y P. Becla, “Diluted II-VI oxide semiconductors with multiple band gaps”, *Physical Review Letters* **91**, 246403.1 – 4 (2003).

- [50] K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, W. Shan, M. A. Scarpulla, O. D. Dubon, J. W. Beeman y P. Becla, “*Diluted ZnMnTe oxide: a multi-band semiconductor for high efficiency solar cells*”, *Physica Status Solidi (b)* **241**, 660 – 3 (2004).
- [51] S. Procz, M. Fiederle, M. Kunzer, K. Kohler y J. Wagner, “*Band anticrossing in diluted $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}N_y$ ($x \leq 0.37$, $y \leq 0.04$)*”, *Journal of Applied Physics* **103**, 073103.1 – 6 (2008).
- [52] P. Palacios, I. Aguilera, K. Sánchez, J. C. Conesa y P. Wahnón, “*Transition-metal-substituted indium thiospinels as novel intermediate-band materials: Prediction and understanding of their electronic properties*”, *Physical Review Letters* **101**, 046403.1 – 4 (2008).
- [53] P. Palacios, K. Sánchez, J. C. Conesa, J. J. Fernández y P. Wahnón, “*Theoretical modelling of intermediate band solar cell materials based on metal-doped chalcopyrite compounds*”, *Thin Solid Films* **515**, 6280 – 4 (2007).
- [54] W. Wang, A. S. Lin y J. D. Phillips, “*Intermediate-band photovoltaic solar cell based on ZnTe:O*”, *Applied Physics Letters* **95**, 011103.1 – 3 (2009).
- [55] S. Hocine y D. Mathiot, “*Titanium diffusion in silicon*”, *Applied Physics Letters* **53**, 1269 – 71 (1988).
- [56] D. Mathiot y D. Barbier, “*Solubility enhancement of metallic impurities in silicon by rapid thermal annealing*”, *Journal of Applied Physics* **69**, 3878 – 81 (1991).
- [57] C. W. White, S. R. Wilson, B. R. Appleton y F. W. Young, Jr., “*Supersaturated substitutional alloys formed by ion implantation and pulsed laser annealing of group-III and group-V dopants in silicon*”, *Journal of Applied Physics* **51**, 738 – 49 (1980).
- [58] P. Palacios, J. J. Fernández, K. Sánchez, J. C. Conesa y P. Wahnón, “*First principles investigation of isolated band formation in half-metallic $Ti_xGa_{1-x}P$ ($x=0.3125-0.25$)*”, *Physical Review B* **73**, 085206.1 – 8 (2006).
- [59] J.-W. Chen, A. G. Milnes y A. Rohatgi, “*Titanium in silicon as a deep level impurity*”, *Solid State Electronics* **22**, 801 – 8 (1979).
- [60] D. Mathiot y S. Hocine, “*Titanium-related deep levels in silicon: A reexamination*”, *Journal of Applied Physics* **66**, 5862 – 7 (1989).

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 PROCESADO

En los siguientes apartados se describirán las técnicas experimentales usadas en el procesamiento de las muestras, así como los diferentes parámetros usados en dichos procesos.

2.1.1 IMPLANTACIÓN IÓNICA

La primera herramienta básica en la que se ha basado este trabajo de investigación es la implantación iónica [1, 2]. Mediante este método se puede introducir prácticamente cualquier impureza en la red de un semiconductor, pudiendo controlar la cantidad de átomos introducida y su profundidad. La técnica consiste en acelerar un haz de iones a una velocidad determinada y hacerlo incidir en la superficie de una muestra. Dichos iones impactan contra la superficie de la muestra, y posteriormente penetran en el interior donde quedan alojados. Debido a la violencia del proceso, la red cristalina suele quedar dañada, dependiendo ese daño de la energía de los iones y de la cantidad de iones implantados. Es por ello que típicamente sea necesario un proceso posterior de recocido térmico para poder recuperar la estructura cristalina del sustrato.

Sin embargo, el proceso no es tan simple como se ha descrito en el párrafo anterior. Generalmente, la implantación iónica se compone de los siguiente subprocesos:

1. Es necesario un alto vacío previo para poder implantar ($\sim 10^{-7}$ torr). De esta forma se reducen problemas de contaminación cruzada.
2. Se forma un plasma con especies del elemento a implantar. La forma de iniciar el plasma dependerá del tipo de fuente usada.
3. Los iones son extraídos de la fuente de ionización mediante una tensión de algunos keV.
4. Los iones son preacelerados y viajan hasta el analizador de masas. El analizador de masas es un electroimán cuya corriente podemos determinar para que sea únicamente el ion de interés el que sea dirigido hacia la muestra a implantar.
5. Tras la selección de elemento buscado hay otra fase de aceleración. En algunos implantadores, debido a que hay varias fases de aceleración, se puede invertir la tensión de aceleración de alguna fase para que en vez de acelerar frene. De esta forma se puede seguir teniendo una tensión de extracción alta.
6. En el siguiente tramo hay una serie de lentes que enfocan el haz y lo dirigen hacia la muestra. Además del enfoque, esta parte del sistema realiza un barrido con el haz para que toda la muestra quede implantada homogéneamente.

7. Por último, los iones alcanzan la cámara de implantación, donde está la muestra, y son implantados. La muestra está situada en una caja de Faraday, de tal forma que los iones implantados contribuyen a la carga total colectada, de la cual se puede obtener la cantidad de iones implantados por cm^2 , que es la denominada dosis de implantación.
8. Para extraer la muestra es necesario romper el alto vacío, lo cual se debe hacer únicamente en la cámara de implantación, por lo que es necesario tener compartimentado todo el sistema de vacío, pudiendo así abrir a la atmósfera la cámara de implantación dejando todo lo demás en alto vacío.

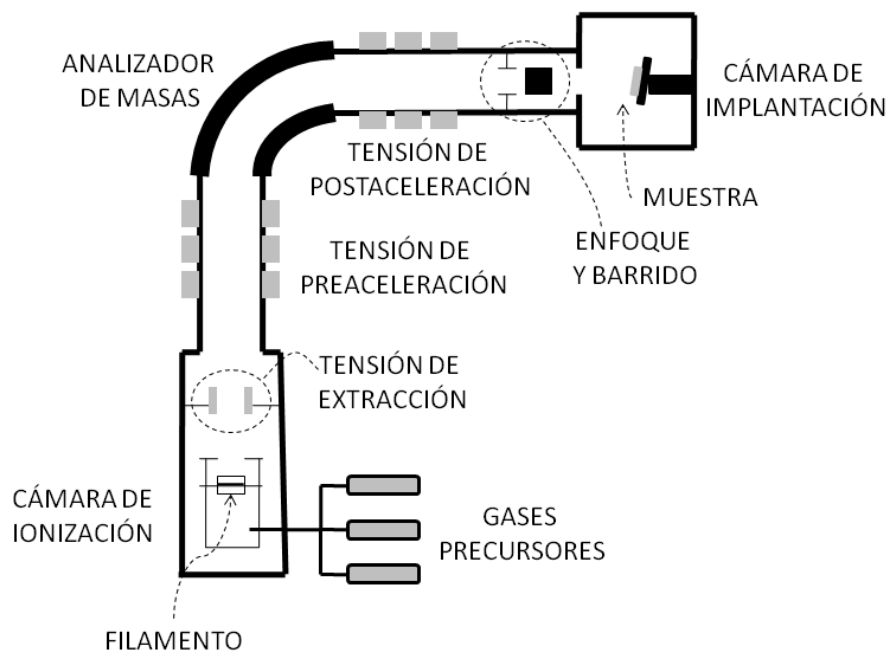


Figura 2.1 Esquema del implantador iónico.

Los parámetros básicos que determinan las condiciones experimentales en una implantación son los siguientes:

- Vacío inicial.
- Elemento a implantar. El proceso de implantación es isotópicamente puro, lo cual quiere decir que teóricamente se puede implantar cualquier isótopo, con una contaminación despreciable.
- Precursor del elemento a implantar. La elección del precursor es muy importante, porque incidirá directamente en la probabilidad de ionización del elemento de interés y por lo tanto en la corriente de implantación. Además, determinados precursores no son viables puesto que puede haber contaminación cruzada. Los precursores pueden ser gases, líquidos o sólidos. Los gases se inyectan directamente en la fuente de ionización, mientras que en el caso de los líquidos dependerá de la presión de vapor. Si la presión de vapor es muy baja es posible aumentar la temperatura. En cuanto a los sólidos, es

necesario incluir además un gas que ataque a ese sólido y produzca compuestos gaseosos. Dependiendo del tipo de precursor será favorable usar un tipo de fuente de ionización u otra.

- Energía de implantación, medida en keV. Esta energía determina la velocidad a la que los iones son implantados, y por lo tanto influye en la profundidad de penetración de los mismos. Esta energía se divide entre la tensión de extracción, la tensión de preaceleración y la tensión de postaceleración.
- Corriente del electroimán. Selecciona el ion de interés.
- Dosis de implantación, medida en cm^{-2} . Este parámetro determina qué cantidad de átomos se implantan.

Cuando un ion impacta en la superficie de una muestra y penetra en ella, sufre numerosas colisiones que hacen variar su dirección y le hacen perder energía. Existen dos tipos de mecanismos por los cuales los iones pierden energía conforme se adentran en la estructura [3]. El primero es la colisión con los núcleos de los átomos de la red, que produce pérdidas bruscas de energía. El segundo es la interacción del ion con la nube de electrones del material, lo cual produce una pérdida gradual de energía en el ion. Eventualmente el ion se parará a una determinada profundidad. La distancia recorrida por ese ion a lo largo de toda su trayectoria, incluyendo las colisiones, es lo que se denomina alcance. Pero lo que es más interesante es el alcance proyectado sobre la dirección paralela al haz, ya que esa magnitud representa la profundidad a la que el ion se detiene. Generalmente el alcance proyectado se define como un valor medio para un proceso de implantación, asumiendo que no todos los iones se detienen a la misma profundidad. La variación estadística del alcance proyectado es lo que se conoce como “straggle” proyectado. El alcance medio depende del elemento implantado, de la estructura cristalina de la muestra a implantar, de la inclinación de dicha muestra y de la energía de implantación. Debido a la gran cantidad de colisiones que sufren los iones en su trayectoria, también existe un straggle lateral, que indica la variación estadística de la posición de los iones en la dirección perpendicular al haz de implantación.

La implantación iónica es el método más común de dopado en semiconductores. Es una técnica muy usada en microelectrónica, aunque también se usa en otros campos para modificar las características estructurales, ópticas, eléctricas o incluso magnéticas de materiales diversos. Una de las limitaciones del proceso de implantación es que se trata de una técnica superficial, ya que para el rango de energías comúnmente usado, las profundidades de penetración no suelen llegar más allá de una micra. Además, la implantación iónica siempre produce un daño en la red del semiconductor, que llega a un amorfizado completo. Generalmente, tras ese daño se somete la muestra a un proceso térmico para conseguir al mismo tiempo recuperar la red cristalina y activar las impurezas.

El recocido térmico rápido (Rapid Thermal Annealing o RTA) es ampliamente usado en este contexto, aunque en esta tesis se ha optado por la técnica de recocido con láser pulsado (Pulsed Laser Melting o PLM). Tanto la implantación iónica como el PLM son técnicas de no equilibrio, lo cual podría ser una cualidad ventajosa para alcanzar un nivel de impurezas suficientemente alto como para superar el límite de Mott. La implantación iónica es capaz de introducir en el sustrato cualquier nivel de concentración de impurezas, superando incluso la solubilidad sólida. Seguidamente, el PLM se utilizaría para recuperar la red cristalina.



Figura 2.2 Imágenes del implantador iónico y del panel de control.

Los procesos de implantación iónica de esta tesis se realizaron en el Centro de Asistencia a la Investigación (C. A. I.) de Técnicas Físicas de la Universidad Complutense de Madrid. El implantador usado fue un VARIAN CF3000 reformado por I. B. S. Francia. Este

implantador tiene una energía máxima de 200 keV con una tensión de extracción de 32 keV, y dispone de una portasustratos con inclinación ajustable. Se puede implantar en un rango de temperaturas desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta aproximadamente 600 °C. La comunicación con todas las partes del sistema se hace mediante un cableado de fibra óptica, especialmente instalado para evitar interferencias con el sistema de alta tensión. La mayor parte del control se realiza a través de una pantalla táctil. Para las implantaciones se utilizaron energías en el rango 20 – 35 keV, debido a que se buscaba una implantación superficial, y dosis en el rango $10^{13} - 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, es decir, altas dosis, para poder conseguir concentraciones por encima del límite de Mott.

En esta tesis, el elemento implantado ha sido el titanio (Ti), usando como gas precursor el tetracloruro de titanio (TiCl_4). El Ti es un metal de transición con 22 electrones, y está situado en la cuarta columna de la tabla periódica. Su configuración electrónica en las ultimas capa es $3d^2 4s^2$ (ver figura 2.3.izquierda), teniendo por lo tanto 2 electrones en su última capa. Esta configuración es parecida a la del Si ($3s^2 3p^2$), y de forma similar, el Ti tiene una hibridación de sus orbitales, por lo que posee 4 electrones de valencia.

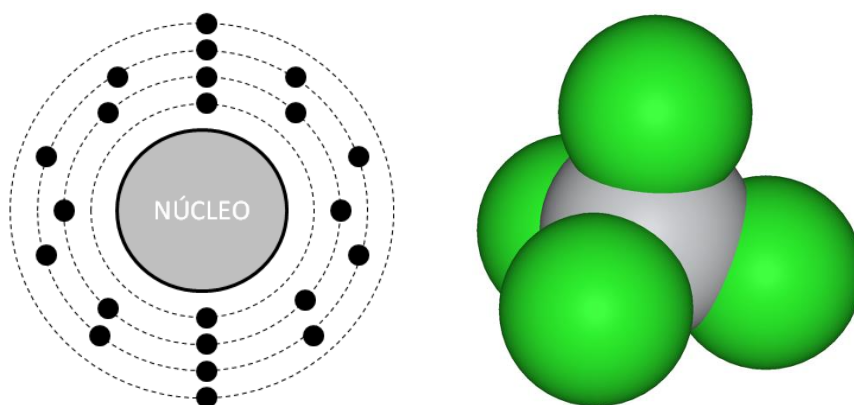


Figura 2.3 Izquierda: Representación de la estructura atómica del Ti. **Derecha:** Representación de la estructura molecular del TiCl_4 .

El Ti tiene 5 isótopos naturales estables: Ti^{46} (8%), Ti^{47} (7.3%), Ti^{48} (73.8%), Ti^{49} (5.5%) y Ti^{50} (5.4%), siendo el isótopo de masa 48 el seleccionado para la implantación, debido a que a mayor abundancia de iones, menor será el tiempo de implantación para una dosis determinada. Por otro lado, lo usual es elegir la especie simplemente ionizada, ya que los iones múltiplemente ionizados suelen ser menos abundantes en un plasma. No obstante, en ocasiones es interesante elegir las especies doblemente o triplemente ionizadas, ya que a mayor carga e igual masa, la velocidad alcanzable con una misma tensión de aceleración es mayor. De esta forma es posible doblar o triplicar la energía máxima de implantación de un sistema. En otros casos es imperativa la elección de los isótopos menos abundantes o bien de las especies múltiplemente ionizadas para evitar la contaminación con otros elementos presentes en el sistema.

En la figura 2.3 puede verse una representación de la estructura molecular del TiCl_4 , con sus 4 átomos de Cl en verde y en el centro el átomo de Ti en gris. A temperatura y presión ambientes el TiCl_4 es líquido, y al contacto con el aire desprende gases tóxicos con compuestos de cloro. La presión de vapor del TiCl_4 es muy baja en condiciones normales, lo cual podría dificultar la implantación debido a la posible baja concentración de moléculas en la fuente de ionización. Se ha comprobado experimentalmente que se consiguen corrientes de hasta $100\text{ }\mu\text{A}$ a 80 keV , lo cual permite operar con total normalidad y realizar las implantaciones en un tiempo relativamente bajo.

El sistema de vacío del implantador del C. A. I. de Técnicas Físicas está compuesto por una serie de bombas de diferentes tipos distribuidas por todo el equipo, además de medidores de vacío, sellos y compuertas de aislamiento entre los diferentes compartimentos. Las compuertas de aislamiento se usan para poder extraer e introducir muestras en la cámara de implantación sin tener que romper el vacío en todo el sistema, y para poder aislar las diferentes partes del implantador para reparaciones, modificaciones o repuestos. Las bombas usadas en este equipo son:

- Rotatorias. Se usan para conseguir un vacío previo y como apoyo a la bomba difusora. Son capaces de conseguir un vacío último de alrededor de 10^{-3} mbar. Además, se usan para abrir y cerrar la cámara de implantación para poder introducir y extraer las muestras.
- Difusora. Es la encargada de conseguir un alto vacío (10^{-7} mbar) en la zona junto a la fuente de ionización. La presión en la cámara de ionización es mayor que en el resto del sistema para poder generar un plasma, ya que típicamente un plasma puede formarse a presiones entre 10^{-1} y 10^{-3} mbar.
- Criogénicas. Estas bombas de vacío tienen 2 cilindros a una temperatura de entre 12 y 20 K. A esas temperaturas, cualquier partícula en las proximidades de la varilla queda congelada y atrapada, mejorando así el vacío. Estas bombas solo pueden entrar en funcionamiento cuando hay un buen vacío, y mantienen el sistema en alto vacío. Hay 2 y se sitúan en la zona de pre y postaceleración.

El C.A.I. de Técnicas Físicas dispone de 3 fuentes de ionización diferentes para realizar las implantaciones:

- Bernas. Es la más común y la que usan casi todos los implantadores. Consiste en una cámara de ionización en la que un filamento con forma helicoidal es polarizado con un potencial positivo con respecto a un cátodo también dentro de la cámara. El filamento se calienta por efecto Joule y comienza a emitir electrones. Un campo magnético fluye a través de la cámara de ionización y hace que los electrones describan trayectorias helicoidales.

Esta trayectoria hace que la ionización del gas en la cámara sea mayor, ya que la distancia recorrida por el electrón en el gas aumenta con respecto a una trayectoria rectilínea. El gas a ionizar se ha introducido previamente en la cámara, y la acción de los electrones consiguen formar un plasma en la misma. Posteriormente, mediante la acción de un potencial los iones son extraídos de la cámara de ionización y acelerados para la implantación. Este tipo de fuentes se usa para ionizar gases.

- Freeman. Es un poco más versátil que la fuente Bernas, ya que se puede usar para ionizar tanto gases como sólidos. Esta es la fuente usada en los procesos de implantación de esta tesis doctoral. El filamento de la cámara ya no tiene forma helicoidal sino lineal. De la misma forma que en la fuente Bernas, el filamento emite electrones al calentarse, los cuales describen una trayectoria helicoidal bajo la acción de un campo magnético. Los iones del gas son extraídos mediante un potencial entre el filamento y una ranura en la cámara de ionización. La principal diferencia de la fuente Freeman con la Bernas es que se puede introducir un material sólido y por efecto RIE (Reactive Ion Etching) los iones del plasma ionizarán a su vez a los átomos del sólido, pudiendo realizar implantaciones con precursores sólidos. La cámara de implantación suele estar hecha de molibdeno, ya que es un material difícilmente ionizable y muy duro, por lo que soportará muy bien el ataque del plasma.
- Sputtering. Al igual que en la fuente Freeman, esta fuente dispone de un filamento lineal que emite electrones al calentarse. Esos electrones describen una trayectoria helicoidal e ionizan un gas. La diferencia es que el gas ionizado no es el precursor. En vez de eso, el plasma generado ataca a un blanco compuesto por el elemento a implantar, el cual a su vez se ionizará. Una vez ionizado será extraído por la acción de un potencial. En general, el gas que produce el sputtering suele ser Ar.

Uno de los aspectos más importantes de la implantación iónica es que es un método de dopado isotópicamente puro. El analizador de masas consigue desechar los iones diferentes al elemento de interés mediante la aplicación de un campo magnético calibrado. Según la ley de Lorentz, un campo electromagnético aplicado a una carga en movimiento, ejerce sobre ésta una fuerza que viene determinada por:

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.1)$$

Donde \vec{E} es el campo eléctrico, \vec{B} es el campo magnético, \vec{v} es el vector velocidad, q es la carga del electrón, y \vec{F} es la fuerza resultante, que modificará la dirección y la velocidad iniciales de la carga. Si el campo eléctrico es paralelo a la velocidad de la carga, éste no modificara su dirección. Esto es lo que ocurre en las fases de pre o post aceleración. Sin embargo, en el analizador de masas se aplica un campo magnético que sí modifica la dirección de la carga, aunque no modifica su velocidad (ver figura 2.4).

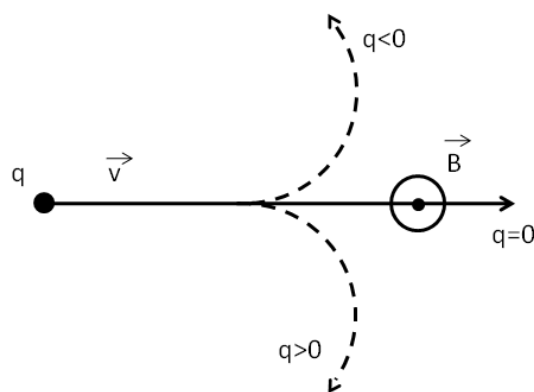


Figura 2.4 Esquema de la acción de un campo magnético sobre una carga en movimiento.

De esta forma, aplicando el campo magnético adecuado, se consigue que la fuerza resultante haga que el ion de interés describa una curva de 90° , accediendo a la sección de postaceleración. Los iones con masas diferentes a la del elemento seleccionado describirán curvas diferentes y acabarán impactando en las paredes de la cámara (ver figura 2.5).

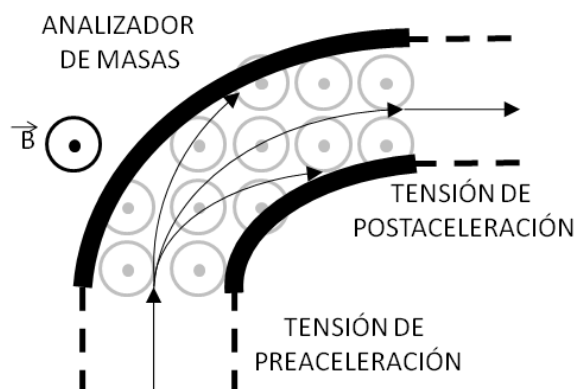


Figura 2.5 Esquema del analizador de masas en el implantador iónico.

Variando progresivamente la intensidad del campo magnético aplicado, todos los iones presentes en la cámara irán accediendo a la zona de postaceleración, y finalmente llegarán al detector. Con este procedimiento se puede obtener un espectro completo de todas las especies presentes en el sistema.

El haz de iones resultante tiende a desenfocarse debido a las repulsiones entre cargas del mismo signo, por lo que es necesario un sistema de enfoque antes de la cámara de implantación. Este sistema está compuesto por un conjunto de placas que generan unos campos eléctricos que sirven no solo para enfocar el haz, sino también para realizar un barrido con el mismo sobre toda el área de la muestra. El barrido es medido por un obturador que evita que el haz incida sobre la muestra hasta que la implantación ha sido configurada correctamente.

Para semiconductores cristalinos en general, las implantaciones no suelen realizarse con el haz incidiendo perpendicularmente a la muestra, ya que la cara vista de las muestras suele ser

algún plano principal, por lo que existe una gran probabilidad de canalización (ver figura 2.6). Si existe canalización la profundidad de penetración de los iones será en general mucho mayor y el perfil será más impredecible, ya que dependerá en gran medida de la estructura cristalina y de la cantidad de defectos e impurezas originales. Normalmente las implantaciones se realizan con una inclinación de la muestra de entre 7° y 9° [1], ya que para estas configuraciones los canales desaparecen, y el resultado es similar a una implantación sobre un material amorfo (ver figura 2.6.derecha).

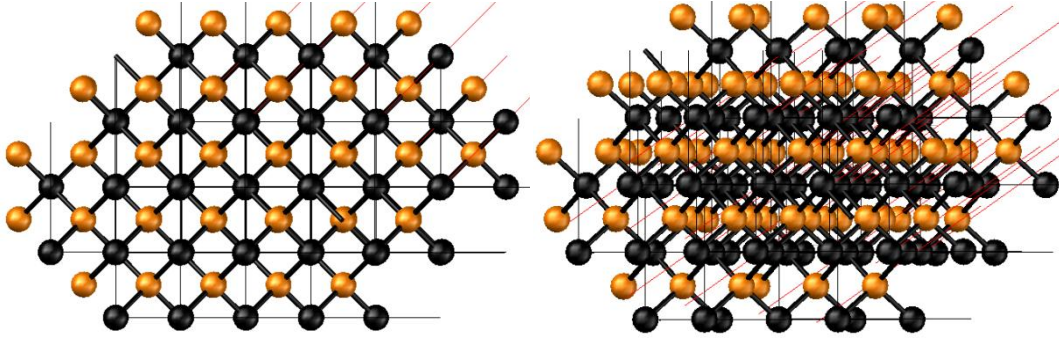


Figura 2.6 Izquierda: Representación de la estructura atómica de un semiconductor orientada en dirección de canalización. **Derecha:** Representación de la estructura atómica de un semiconductor girada 7° con respecto a una dirección de canalización.

La caja de Faraday, usada para medir la dosis de implantación, está situada en la cámara de implantación, y es justamente donde se sitúa la muestra a implantar. La muestra debe hacer contacto eléctrico con la caja de Faraday. Por cada ión que impacta en la muestra, un electrón es extraído desde tierra hacia el amperímetro para neutralizar esa carga positiva que es el ión. Integrando la corriente frente al tiempo se puede obtener la carga total implantada:

$$Q = \int I dt \text{ (C)} \quad (2.2)$$

y dividiendo por la carga de los iones obtenemos el número total de iones implantados:

$$n = \frac{Q}{q} \quad (2.3)$$

Pero la magnitud importante que se debe extraer de este sistema es la dosis. Por definición, la dosis es la integral del perfil de concentración en profundidad de los átomos implantados, pero también se puede calcular conociendo el número total de iones y la superficie total implantada.

$$d = \frac{n}{S} \text{ (cm}^{-2}\text{)} \quad (2.4)$$

Para que la cuenta de iones sea correcta, el sistema debe incluir un campo eléctrico que refleje a los electrones secundarios generados en los impactos de los iones implantados para que vuelvan

a la muestra. Si no se hiciera, estos electrones secundarios serian contados como un ion implantado. Además, este campo previene que los electrones secundarios generados fuera de la caja de Faraday entren, pues de hacerlo serian contados como un ion menos.

En general, los implantadores dedicados a la investigación no suelen tener mecanismos para el cambio de portamuestras. Debido a esto, para cada proceso de implantación diferente hay que abrir la cámara de implantación y cambiar las muestras. En este proceso hay que romper el vacío en dicha cámara y tras introducir las nuevas muestras hay que volver a recuperarlo antes de la implantación. En el implantador del C. A. I. de Técnicas Físicas, de media, cada vez que hay que cambiar las muestras para una nueva implantación se consumen varias horas simplemente en dicho cambio.

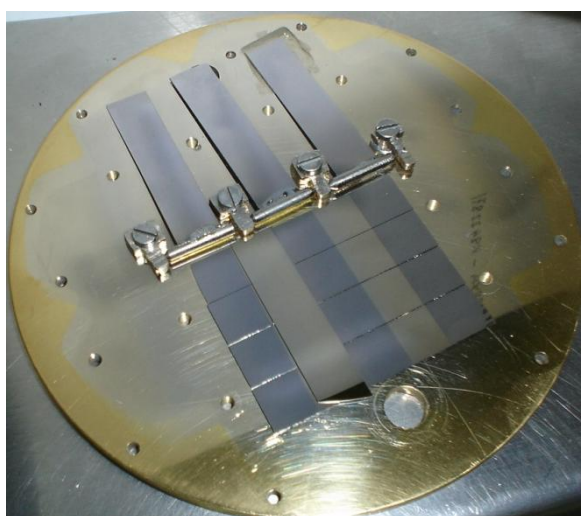


Figura 2.7 Imagen del portamuestras multidosis.

Para reducir el tiempo entre implantaciones, se diseñó el portamuestras mostrado en la figura 2.7. Dicho portamuestras consta de varias plaquitas móviles, que al iniciar la implantación están suspendidas sobre las muestras de tal forma que no las tapan. Una vez realizada una implantación se puede usar el sistema de giro que la cámara de implantación tiene para configurar el ángulo de la implantación, para hacer caer una de las plaquitas simplemente por la fuerza de la gravedad. La plaquita caerá sobre una serie de muestras de tal forma que las tapará y las sucesivas implantaciones no llegarán a ésta. Las diferentes plaquitas están colocadas de tal forma que caen sucesivamente cuando el ángulo de la cámara de implantación se incrementa. Cada caída está separada varios grados, por lo que se puede realizar una implantación, hacer caer una plaquita tapando una serie de muestras, realizar otra implantación y repetir el proceso con las plaquitas. Con este sistema se pueden realizar implantaciones de un mismo elemento con varias dosis diferentes en diferentes muestras o incluso coimplantaciones, y todo ello sin tener que romper el vacío en la cámara de implantación. De esta forma se reduce

mucho el tiempo de implantación, lo cual es interesante sobre todo cuando el número de muestras a implantar es alto o/y la dosis elevada.

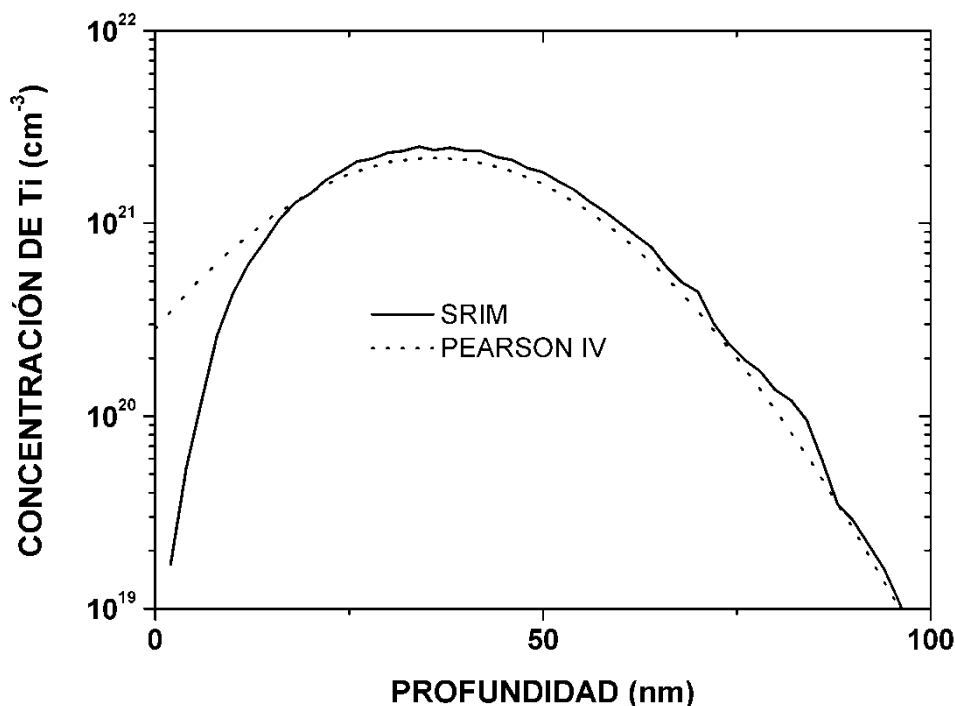


Figura 2.8 Perfil en profundidad de impurezas resultante de la simulación en SRIM de una implantación de Ti en Si a 35 keV con una dosis de 10^{16} cm^{-2} . Se incluye la estimación del perfil usando la función de PEARSON IV.

Una consideración muy importante a la hora de realizar implantaciones iónicas es la seguridad. Un implantador iónico es un sistema peligroso por diferentes motivos:

- Es un equipo que utiliza alta tensión en todo el sistema, por lo que son necesarias diversas medidas de seguridad en cuanto al aislamiento del mismo.
- Existe peligro de radiación, ya que cuando los iones impactan a alta velocidad con las paredes internas del sistema, se emiten rayos X. Debido a esto suele haber un recubrimiento de plomo que minimiza la cantidad de rayos X que emergen al exterior.
- En muchos casos, los compuestos químicos usados como precursores pueden ser fuente de peligro debido a su toxicidad.
- Cuando se implanta a temperatura del nitrógeno líquido también se asumen los peligros de los sistemas criogénicos.

Por último, debido a que la implantación iónica es un proceso complejo, es común usar simuladores para predecir los resultados con una configuración determinada. Aunque hay multitud de simuladores en el mercado, tradicionalmente se ha usado el software SRIM [3] para diseñar las implantaciones. Por otro lado, el perfil resultante de las implantaciones iónicas se suele estimar con una función gaussiana, aunque una aproximación mejor es la función Pearson IV [4]. En la figura 2.7 se puede observar la simulación de una implantación de Ti en Si a 35

keV con una dosis de 10^{16} cm^{-2} hecha con SRIM, junto con una representación de la función Pearson IV que estima el resultado de dicha implantación.

2.1.2 RECOCIDO TÉRMICO MEDIANTE LÁSER PULSADO

Aunque en las últimas décadas la técnica de RTA ha sido el método más utilizado para recuperar la estructura cristalina en las muestras dañadas tras un proceso de implantación iónica, y conseguir además la activación de las impurezas implantadas, el PLM posee superiores características, tanto para la recuperación cristalina como para la activación de impurezas [5]. El método consiste en hacer incidir un láser pulsado de alta energía sobre la superficie de la muestra a recocer [6]. Si la energía es lo suficientemente alta como para superar cierto umbral [7], una capa superficial es fundida y posteriormente solidificada. La duración de los pulsos es típicamente baja (en el orden de las decenas de nanosegundos), y debido a esta corta duración del proceso y a que casi toda la energía se absorbe en una capa superficial, el sustrato no se ve afectado por los cambios de temperatura y permanece inalterado [8].

Al contrario que en otros tipos de recocidos como el RTA, en el PLM tan solo se afecta una pequeña capa superficial, lo que resulta muy ventajoso para integrar esta técnica con otras en el diseño de un dispositivo. Como el sustrato permanece a una temperatura baja, el tiempo transcurrido entre el fundido del material y la solidificación es del orden de microsegundos [9], resultando en velocidades de solidificación de varios metros por segundo. Esta es una de las principales características del método: es un proceso fuera del equilibrio termodinámico. Esto tiene implicaciones profundas, siendo la principal que es posible producir monocristales a partir de una capa implantada, con una activación de impurezas varios órdenes de magnitud por encima de la solubilidad sólida [10]. Si la capa fundida está sobre una base amorfa, policristalina o cristalina pero muy defectuosa, lo más probable es que tras la solidificación el material resultante sea policristalino [11]. Por otro lado, si la capa fundida está sobre una base cristalina, al solidificarse la nueva capa usará esa base como semilla de crecimiento epitaxial y resultará en una capa monocristalina.

La dinámica del proceso ha sido ampliamente estudiada, ya que las características de los materiales resultantes son excepcionales y difícilmente alcanzables por otros métodos de recocido. En concreto, su aplicación para la tecnología de células solares puede conllevar múltiples ventajas, como por ejemplo la reducción drástica de la cantidad de defectos presentes en material tras un recocido [11], lo cual incidiría directamente en los tiempos de vida de los portadores. Cuando el pulso láser impacta en la superficie de la muestra, casi toda la energía se absorbe en las primeras decenas de nanómetros, llegando a fundir una capa superficial si la

energía es suficientemente alta. En el caso de capas amorfas la energía umbral de fundido suele ser menor, debido a que los materiales amorfos suelen tener una temperatura de fusión más baja [12]. Por esta razón, el PLM es especialmente atractivo tras una implantación iónica, ya que la superficie resultante suele estar amorfizada.

En un proceso PLM, las impurezas contenidas en la capa fundida suelen redistribuirse homogéneamente en esta fase, ya que tanto la velocidad de difusión como la solubilidad suelen ser mucho mayores en la fase líquida que en la fase sólida. Posteriormente, la solidificación comienza a partir de la zona en contacto con el sustrato no fundido, y se produce una recristalización explosiva hacia la superficie [13] en lo que se denomina epitaxia en fase líquida. En esa recristalización, es típico que las impurezas en la fase líquida sean empujadas hacia la superficie, produciendo el llamado efecto “quitanieves” [6]. Es debido a la velocidad del proceso que las impurezas quedan atrapadas en la nueva red, y el resultado es un material sobresaturado, con una concentración de impurezas que puede estar por encima de la solubilidad sólida.

Un concepto interesante es lo que se denomina “ventana de proceso”. Si una implantación iónica amorfiza una capa de un determinado espesor, el objetivo del PLM debe ser recuperar la cristalinidad y producir una capa libre de defectos. Por lo tanto, la energía del pulso láser debe ser suficiente como para fundir ese espesor amorfizado, pues si se funde menos, la capa resultante no habrá solidificado sobre una semilla cristalina y será muy defectiva o incluso policristalina. Si la energía del pulso láser es demasiado alta, es posible que además de fundir la capa amorfizada también se funda parte del sustrato no implantado. Si ese no es un objetivo buscado, lo que resultará será no solo un desperdicio de energía sino también una probable difusión de las impurezas hacia el interior de la muestra. No obstante, debido a que una capa amorfizada tiene un umbral de fundido menor que una capa cristalina, hay un rango de energías en el cual se puede fundir la capa amorfizada y no se fundirá la capa cristalina no implantada. Ese rango de energías es la ventana de proceso.

Para los procesos de recocido con láser pulsado se pueden usar todo tipo de láseres, pero los resultados más interesantes suelen obtenerse con los láseres de excímeros, ya que las longitudes de onda típicas de este tipo de láseres hacen que casi toda la energía se absorba muy superficialmente. En el caso del Si (ver figura 2.8), los láseres de excímeros típicos, como por ejemplo el de KrF (248 nm) o el de XeCl (308 nm), se sitúan en torno al máximo del coeficiente de absorción (aproximadamente 5 eV) [14]. La consecuencia más inmediata de este hecho es que la técnica es apropiada solo para láminas delgadas, ya que se deberían usar unas energías extremadamente altas para fundir más allá de unos pocos cientos de nanómetros. Con energías

tan altas se producen efectos que podrían no ser interesantes como un aumento de la rugosidad de la superficie.

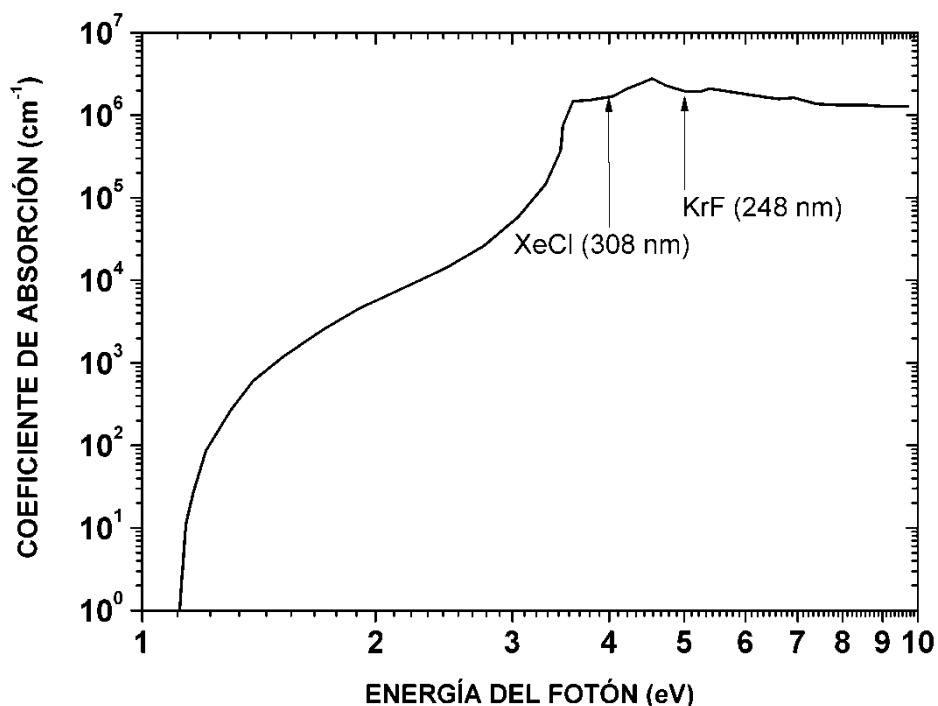


Figura 2.9 Coeficiente de absorción del Si en función de la energía incidente.

Mediante la utilización del PLM se puede obtener una técnica alternativa a la implantación iónica para el dopado de semiconductores. Si se deposita una lámina delgada (varios nanómetros) del dopante sobre el semiconductor, y posteriormente se realiza un PLM, si se consigue fundir tanto la capa depositada como una capa superficial del semiconductor, las impurezas se distribuirán por toda la capa fundida, y tras la recrystalización el resultado será similar a haber hecho una implantación iónica en la capa fundida [15]. Esta alternativa puede ser más barata y en ocasiones más recomendable, aunque la implantación iónica es capaz de controlar mejor la cantidad y el tipo de impurezas introducidas.

Los procesos PLM han sido realizados en la compañía J. P. Sercel Associates, Inc. (New Hampshire, Estados Unidos) con un láser de excimeros de KrF (248 nm) instalado en un modelo IX-260 ChromAblate. La duración de los pulsos fue de 20 ns y las densidades de energía usadas estaban en el rango 0.2 – 1.4 J/cm². El tamaño del spot del láser estaba en torno a 1x1 mm². Las muestras recocidas tenían un tamaño de 1x1 cm², por lo que el proceso de recocido completo consistió en una serie de recocidos parciales que cubrían toda la muestra. Para que entre los recocidos parciales no quedara ninguna zona de la muestra sin recocer, era necesario un solapado entre los diferentes pasos. El proceso fue diseñado para que el solapado no fuera mayor de algunas micras. El resultado fue que en algunas zonas se realizó un recocido con un pulso, mientras que en las zonas de solapamiento pudieron incidir 2 o 4 pulsos de

recocido. Para investigar los efectos de este tipo de procesos [16], se realizaron una serie de experimentos en los que algunas muestras se recocieron con varios pulsos. El sistema utilizado posee un homogeneizador de ojo de mosca para que el recocido sea uniforme en todo el área del spot. Tras el homogeneizado se pierde en torno a un 40% de la potencia del haz inicial. En la figura 2.9 se representa un esquema simplificado del equipo de recocido con láser pulsado.

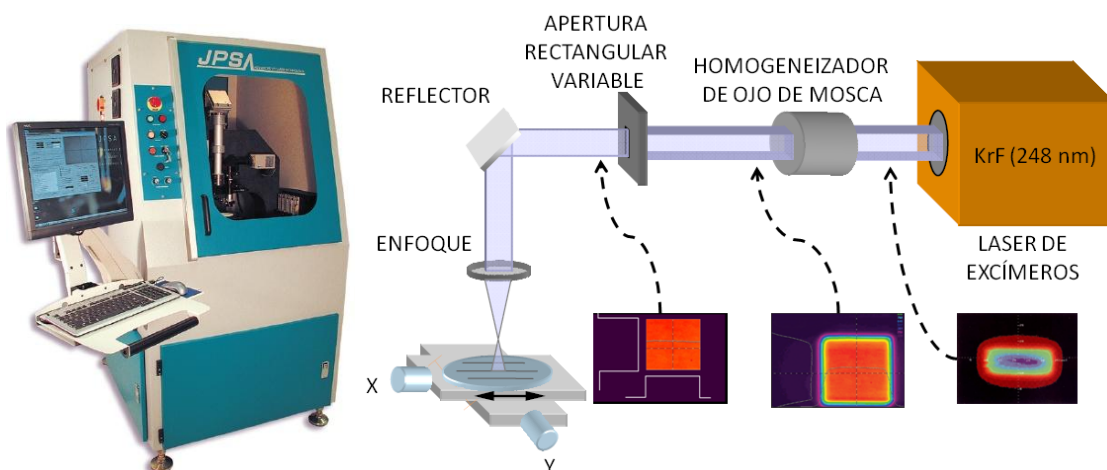


Figura 2.10 Esquema del sistema de recocido mediante láser pulsado proporcionado por JPSA, Inc.

Otra de las ventajas de esta técnica, es que por su corta duración ($10^{-8} - 10^{-6}$ s), el proceso puede realizarse en atmosfera normal, y no tiene que realizarse en vacio, ya que no hay tiempo suficiente para que se produzca alguna reacción importante de oxidación, nitridación o similar en la superficie de la muestra. Además, como se ha comentado, se pueden producir semiconductores con dopados por encima del límite de solubilidad sólida, lo cual es extremadamente atractivo para la obtención de materiales de banda intermedia por implantación, pudiendo alcanzar e incluso superar el límite de Mott con estructuras con buena calidad cristalina [17]. No obstante, estos compuestos supersaturados pueden resultar inestables, lo cual sería perjudicial para la fabricación de dispositivos [18].

2.1.3 EVAPORACIÓN DE CONTACTOS

Para realizar las medidas eléctricas suele ser necesario tener contactos óhmicos en la muestra. En particular, para caracterizar mediante la técnica de van der Pauw, que detallará posteriormente en este mismo capítulo, se necesitan 4 contactos. En general no es sencillo realizar un buen contacto íntimo que asegure una característica óhmica, y un contacto rectificante puede invalidar el resultado de una medida. Por ejemplo, en el Si, uno de los problemas identificados es la existencia del oxido nativo sobre la superficie, que tiene un espesor de alrededor de 10 Å y que tiende a aumentar la resistencia del contacto.

En esta tesis se ha utilizado aluminio como metal de contacto en Si [19] debido a su baja resistividad y a su compatibilidad con el Si. Cuando el dopado de un sustrato de Si es alto, un simple depósito de aluminio puede asegurarnos un contacto óhmico, pero cuando el dopado es muy bajo y la resistividad del sustrato es alta, pueden existir muchos problemas para obtener una baja resistencia de contacto. Un buen método para conseguir un contacto óhmico es evaporar una capa de aluminio y a continuación realizar un aleado que haga que el Si se difunda hacia el aluminio atravesando pequeños defectos en la capa de óxido de Si nativo. De esta manera se forman puntos de contacto íntimo y el resultado es una baja resistencia [20]. Este aleado no siempre es posible puesto que no solo modifica las características de la estructura del contacto, sino que también modificaría las características de la muestra a estudiar. En cuanto a los contactos en GaP, se ha utilizado una bicapa de níquel y una aleación de oro y germanio, para asegurar contactos de baja resistividad [21].

Las evaporaciones se realizaron con dos técnicas: evaporación por cañón de electrones y evaporación por efecto Joule [1]. Cuando un haz de electrones de alta energía es acelerado hacia una cazoleta que contiene el metal a evaporar, en este caso el aluminio, la energía cinética es transformada en calor en el impacto. Si la temperatura alcanzada es lo suficientemente alta, el metal se funde y se evapora, y es depositado sobre la superficie de la muestra. La evaporación por efecto Joule consiste en aplicar una corriente a la cazoleta que contiene el metal a evaporar. Dicha cazoleta está hecha de un metal refractario, de tal forma, que el calor generado por esa corriente eléctrica fundirá mucho antes al metal a evaporar, consiguiendo un depósito en la muestra. Una condición fundamental para el funcionamiento de estas técnicas es la necesidad de un alto vacío en la cámara de evaporación.



Figura 2.11 Imagen del panel de control del sistema de evaporación.

Las evaporaciones se han realizado en el C. A. I. de Técnicas Físicas de la Universidad Complutense con evaporador Pfeiffer Classic 250, que dispone no solo de evaporación por cañón de electrones sino también de evaporación por efecto Joule. El alto vacío en la cámara se consiguió mediante una bomba turbomolecular.

Para la caracterización mediante la técnica de van der Pauw se diseñó un conjunto de máscaras para poder realizar contactos en las esquinas de las muestras (ver figura 2.12).

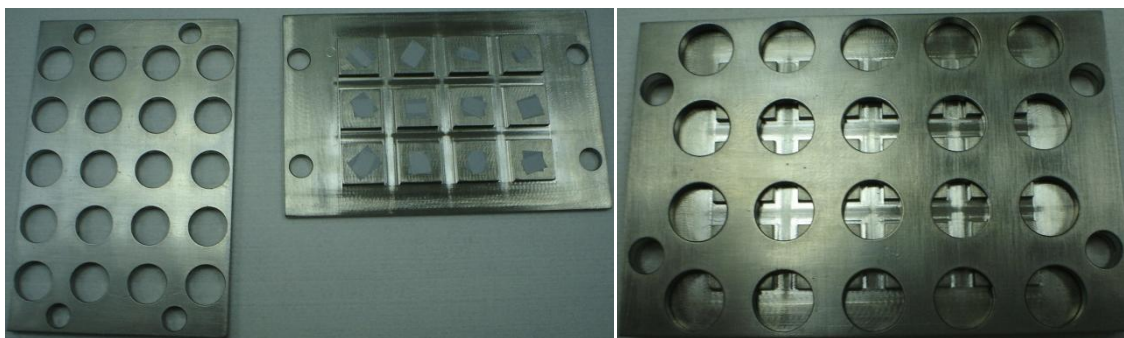


Figura 2.12 Imágenes de las máscaras usadas en las metalizaciones de los contactos.

2.1.4 RECOCIDO TÉRMICO RÁPIDO Y ALEADOS

El recocido térmico rápido es un proceso que consigue calentar una muestra hasta altas temperaturas en un tiempo relativamente corto [1]. El objetivo es conseguir, no solo la recuperación de la red cristalina (tras una implantación iónica, por ejemplo), sino la activación de las impurezas introducida en el semiconductor. La gran ventaja de este método es que el incremento de la temperatura se produce muy rápidamente, con lo que se minimiza la difusión de las impurezas. En general, la difusión de las impurezas es mucho mayor cuando la red cristalina está amorfizada, con lo cual el proceso de incremento de temperatura es crítico, ya que la mayor parte de la difusión se producirá en esos instantes. Una vez la red cristalina ha sido recuperada, la temperatura puede descender de forma relativamente lenta y la difusión será mínima.

Por otro lado, los recocidos térmicos rápidos son también usados para conseguir contactos óhmicos tras un depósito de un metal. Para este fin también suelen ser usados los aleados. Los aleados son simples procesos térmicos a una temperatura estable. Los aleados a diferentes temperaturas fueron usados en para realizar estudios de estabilidad térmica .

Los recocidos térmicos rápidos se realizaron en el C. A. I. de Técnicas Físicas de la Universidad Complutense en un horno modular de MPT Corp. (Estados Unidos), con una temperatura límite de 1100 °C. Los aleados se hicieron en la sala limpia del Departamento de

Física Aplicada III de la Universidad Complutense, usando un horno de fabricación propia con un límite de aproximadamente 900 °C.



Figura 2.13 Izquierda: horno RTA. **Derecha:** horno de aleados.

2.1.5 PROCESADO DE MUESTRAS

El objetivo de este apartado es exponer y justificar las condiciones experimentales de los procesos de fabricación de las muestras caracterizadas en esta tesis.

En el contexto de esta tesis es interesante discutir los conceptos de dopado y de activación e ionización de impurezas. En general, se entiende el concepto de dopado como la activación eléctrica de impurezas superficiales, ya sean donoras o aceptoras. Y en general, también se entiende el concepto de activación de impurezas como la localización sustitucional de dichas impurezas superficiales. No es difícil comprender cómo una impureza de los grupos III o V es capaz de comportarse como centro donador o aceptor, pero no es tan fácil entender el funcionamiento de los centros profundos, los cuales pueden comportarse como donores, aceptores o incluso como ambos [22, 23]. En microelectrónica, dos de los procesos más típicos de dopado y activación de impurezas son la implantación iónica y el RTA.

Cuando el estudio de los centros profundos y sus propiedades se realiza sobre semiconductores con un nivel de impurificación bajo, la formación de una banda de impurezas queda descartada. No obstante, cuando una banda de impurezas se forma, aunque el proceso de generación desde dicha banda a la banda de conducción o desde la banda de valencia a la banda de impurezas pueda existir, y eso conlleva estrictamente la ionización de alguna impureza, el resultado es algo diferente a la ionización de las impurezas superficiales. En el segundo caso se genera una carga inmóvil, la impureza ionizada, mientras que en el primero los portadores generados podrían conducir libremente por la banda en la que existan. Por otro lado, la posición sustitucional de una impureza profunda no tiene porqué producir necesariamente activación

eléctrica. Una impureza como el Ti, con 4 electrones de valencia, en una posición sustitucional en Si, tendría todos sus electrones enlazados, y teóricamente sería inactiva, mientras que en una posición intersticial los tendría libres [24]. En este trabajo lo que se busca no es el dopado de un semiconductor sino la formación de una banda de impurezas.

Los sustratos utilizados para la elaboración de muestras fueron de varios tipos:

- Si tipo n, con orientación (111), de 300 micras de espesor, sin dopar, de resistividad $\rho \approx 200 \Omega\text{cm}$, pulido por las dos caras.
- GaP tipo n, con orientación (100), de 500 micras de espesor, sin dopar, de resistividad $\rho \approx 0.3 \Omega\text{cm}$, pulido por una cara.

Realmente el único requisito indispensable era la ausencia de dopado en el material original a procesar. El objetivo de esta elección fue poder estudiar el efecto de las impurezas introducidas de forma aislada, con la mínima interacción posible con otros elementos dentro de la red. Las muestras usadas fueron cuadrados de tamaño $1 \times 1 \text{ cm}^2$ cortados a partir de las obleas proporcionadas por el fabricante. Este tamaño hace a las muestras manejables, permite evaporar contactos relativamente grandes para que contactarlos sea sencillo, y además permite realizar varios tipos de caracterización en una misma muestra antes de ser desechada.

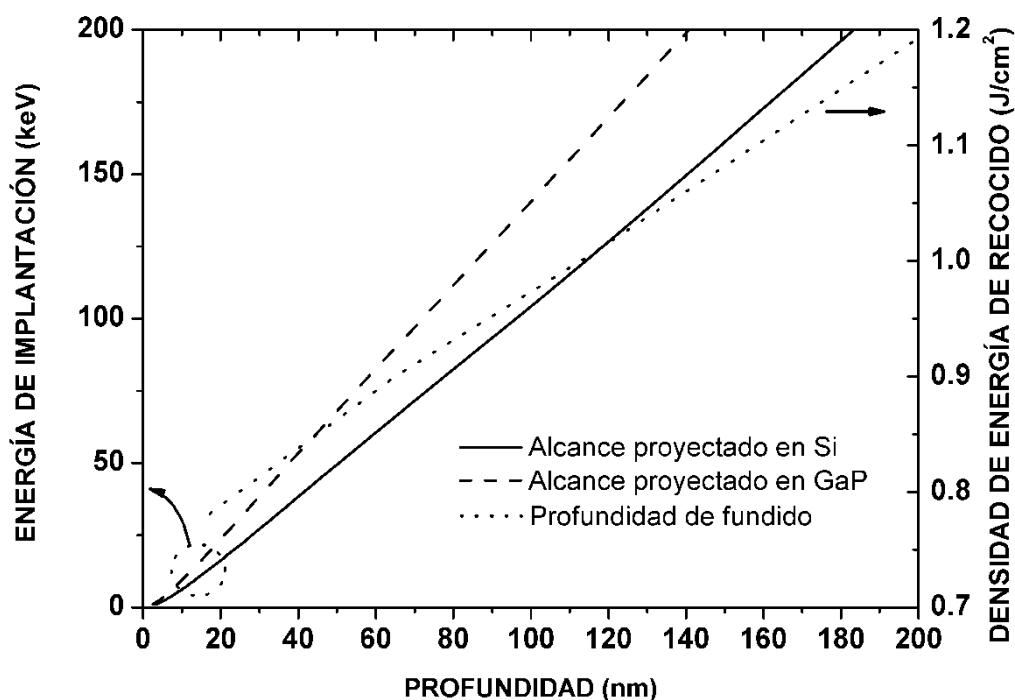


Figura 2.14 Alcance proyectado en Si y en GaP en función de la energía de implantación, según una simulación en SRIM. Profundidad del fundido en función de la densidad de energía en un proceso de recocido mediante láser pulsado.

En cuanto al proceso PLM, los láseres de excímeros son actualmente los más apropiados para el procesamiento de semiconductores, debido a su homogeneidad espacial, a las altas densidades de energía usadas, las longitudes de onda y a su relativo bajo coste [25]. Experimentalmente se puede conseguir fundir algunos cientos de nanómetros de Si cristalino con un láser de excímeros [26], por lo que esta técnica es adecuada para combinarla con implantaciones superficiales.

En la figura 2.14 se representan los resultados de las simulaciones de SRIM para implantaciones de Ti en Si y en GaP [3]. En concreto, se pueden ver los diferentes alcances proyectados para diferentes energías de implantación. Además, en la misma figura se ha representado la profundidad de fundido de un proceso PLM en Si cristalino, con un láser de excímeros de KrF (248 nm) y una duración de pulso de unos 24 ns [26]. Según las referencias [25] y [26], de los láseres que están situados en torno al máximo del coeficiente de absorción del Si (KrF y XeCl), es el láser de KrF el más efectivo, ya que necesita menos densidad de energía para fundir el mismo espesor.

Como puede verse, la densidad de energía mínima para fundir Si cristalino está en torno a 0.8 J/cm^2 , fundiendo en ese caso unos 20 nm. La energía de implantación para la cual el alcance proyectado es de 20 nm está en torno a unos 17 keV. De esta forma, se definió el rango de energías para los procesos de implantación iónica entre 20 keV y 35 keV, para poder estudiar el efecto de este parámetro. Como se ve reflejado en la figura 2.14, para bajas energías de implantación el alcance proyectado del Ti varía muy poco al implantarlo en Si o en GaP. Es por esto que se decidió realizar las implantaciones en GaP con las energías en el mismo rango.

Situando el límite teórico de Mott en torno a $5.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [27], para las energías de implantación mencionadas, según las simulaciones de SRIM, hace falta una dosis de implantación de alrededor de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ para que el máximo del perfil de Ti alcance dicho límite, tanto en Si como en GaP. Se definieron entonces procesos de implantación con dosis en el rango $10^{13} - 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Una cuestión importante asociada al proceso de implantación es el hecho de que el perfil de impurezas resultante no es homogéneo en profundidad, y en general puede aproximarse con un error bajo con una función gaussiana. Las implantaciones superficiales pueden producir un perfil con una concentración de impurezas alta en superficie, pero conforme la profundidad aumenta, la concentración disminuirá. Esa caída en el perfil de impurezas es lo que se denomina “cola”.

La teoría de banda intermedia predice la deslocalización de los estados asociados a los centros profundos cuando la concentración de dichos centros supera el límite de Mott [28].

Aunque una implantación introduzca una concentración muy por encima del límite de Mott, siempre habrá una zona, más o menos profunda, en la cual la cola de la implantación este por debajo de dicho límite. En esa zona, los efectos perniciosos de los centros profundos serán patentes, produciendo principalmente un aumento de la recombinación no radiativa. Habría entonces que valorar si la ventaja de tener una capa con banda intermedia compensaría los efectos de la cola de la implantación. No obstante, los recocidos con PLM tienen la capacidad de producir perfiles abruptos, minimizando este efecto [29].

En cuanto a los parámetros del PLM, el objetivo es fundir toda la capa implantada, para poder recuperar la estructura cristalina tras la implantación iónica. En la figura 2.14 se muestra el alcance proyectado, pero para calcular el espesor de la capa implantada hay que añadir la cola de la implantación. Se definieron procesos de recocido con densidades de energía desde 0.2 J/cm^2 hasta 1.4 J/cm^2 para estudiar el efecto de este parámetro, diferenciando entre muestras donde no se ha producido fundido en la capa superficial (baja densidad de energía), muestras en las que si se ha producido fundido (densidad de energía media) y muestras donde la profundidad de fundido sobrepasa el espesor de la capa implantada (alta densidad de energía). No se disponen de referencias en las que se haya estudiado la profundidad de fundido con un láser pulsado de KrF en GaP, pero debido a que para la longitud de onda de este láser (248 nm) el coeficiente de absorción del GaP y del Si son prácticamente iguales [14], se asume que las profundidades de fundido son bastante parecidas. Por lo tanto se decidió realizar los recocidos con las mismas densidades de energía en Si y en GaP.

Para obtener contactos óhmicos en Si se evaporó una capa de aluminio de unos 200 nm de espesor sobre la superficie de muestras de Si al que previamente se le hizo una limpieza con baños en acetona y en metanol. Para las muestras de Si sin implantar fue necesario un aleado posterior a la evaporación de los contactos, ya que los sustratos eran de alta resistividad. Aleando las muestras evaporadas a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos se conseguían contactos óhmicos de baja resistencia. Las muestras implantadas con Ti no requerían de este tratamiento posterior y se conseguían buenos contactos simplemente evaporando aluminio sobre la superficie limpia de la muestra tras la implantación y el recocido con láser pulsado.

Para contactar las muestras de GaP se les hizo una evaporación doble tras la limpieza con acetona y metanol: primeramente una capa de 50 nm de níquel para mejorar la adherencia del contacto y a continuación una capa de unos 200 nm de una aleación de oro y germanio (88:12) [21]. Para no romper el vacío en la cámara de evaporación, se utilizó la técnica de evaporación por cañón de iones para la capa de níquel y la evaporación por efecto Joule para la aleación de oro/germanio. Además, para obtener contactos óhmicos en muestras vírgenes de GaP fue necesario un tratamiento térmico. En concreto se realizó un RTA a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30

segundos tras las evaporaciones. Las muestras recocidas con PLM no necesitaron de este tratamiento térmico para conseguir buenos contactos.

Para el estudio de la estabilidad térmica del Ti implantado en Si y recocido con PLM, se realizaron aleados a temperatura constante en atmósfera inerte de Ar. Uno de los resultados previsibles era la formación de algún siliciuro de Ti, ya que la concentración de Ti en algunos casos llegaba al 20% de la densidad atómica del Si. Es conocido que la fase C49 del TiSi_2 se forma a partir de unos 600 °C [30], por lo que se decidió evitar este rango de temperaturas. Se realizaron aleados isócronos en el rango 200 – 500 °C durante 5 minutos.

En la tabla 2.1 se resumen los parámetros más importantes de los procesos de fabricación de las muestras estudiadas en esta tesis. Entre paréntesis se especifica el semiconductor procesado.

PROCESO/PARÁMETROS	Energía (keV)	Dosis (cm⁻²)
Implantación iónica	20 – 35 (Si, GaP)	$10^{13} - 5 \times 10^{16}$ (Si, GaP)
	Densidad de energía (J/cm²)	Número de pulsos
Recocido láser	0.2 – 1.4 (Si, GaP)	1 o 2 (Si, GaP)
	Espesor (nm)	Materiales
Evaporación	200 (Si), 50 + 200 (GaP)	Al (Si), Ni + Au/Ge (GaP)
	Temperatura (°C)	Duración (min.)
Aleado	200 – 500 (Si)	5 o 10 (Si)
	Temperatura (°C)	Duración (seg.)
Recocido térmico rápido	500 (GaP)	30 (GaP)

Tabla 2.1 Resumen de los parámetros usados en los procesos de fabricación de muestras.

2.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

En este apartado se realizará una breve descripción de las técnicas de caracterización estructural usadas en esta tesis doctoral.

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Debido a que los rayos X tienen longitudes de onda en el mismo orden que las distancias interatómicas en la materia, es posible usar el fenómeno de difracción para obtener información sobre la estructura de una red cristalina. Las interferencias constructivas producidas por la dispersión coherente de los rayos X en las distintas capas de un material cristalino dan como resultado un patrón que refleja la estructura de dicho material. Según la ley de Bragg [31]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (2.5)$$

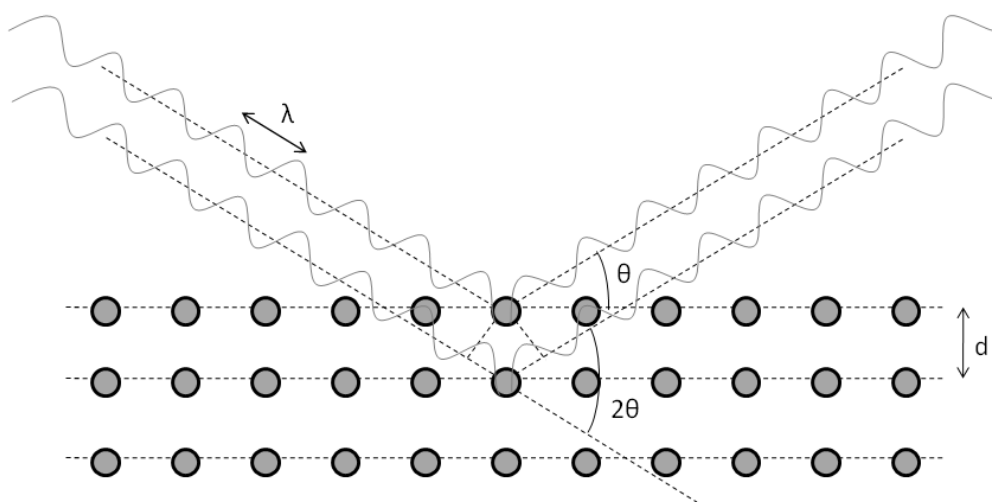


Figura 2.15 Esquema del fenómeno de difracción de rayos X.

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de la onda incidente, d es la distancia interatómica y θ es el ángulo de incidencia. Los índices hkl hacen referencia a las diferentes orientaciones que pueden satisfacer la ley de Bragg, dependiendo de las distintas distancias interplanares de una estructura cristalina determinada. En general, los materiales cristalinos producen patrones de difracción compuestos por picos abruptos, correspondientes a los distintos ángulos en los que la ley de Bragg se cumple. Por el contrario, los materiales amorfos suelen generar patrones en los que los picos abruptos son reemplazados por bandas.

La ley de Bragg predice las direcciones para las cuales se producen máximos del diagrama de difracción, pero no nos proporciona información acerca de la intensidad de esos picos. Esta información nos la da el denominado “factor estructural”, que depende de la colocación de los átomos dentro del material y de sus factores de dispersión. El factor estructural puede tener un valor nulo en algunas direcciones, por lo que en algunos casos, incluso aunque la ley de Bragg prediga un máximo en el diagrama de difracción, este no aparezca. Son las llamadas reflexiones prohibidas o extinciones.

La difracción de rayos X (X-Ray Diffraction o XRD) es una técnica no destructiva que puede proporcionar información acerca de la estructura cristalina de un material, la orientación de esa estructura, tensión en la red, tamaño de grano de un material policristalino, parámetros de red o incluso defectos.

La configuración más típica de esta técnica es la conocida como θ - 2θ , la cual se representa en la figura 2.16. La fuente de rayos X forma un ángulo θ con la superficie de la muestra a analizar, y el detector forma en todo momento un ángulo de 2θ con la fuente. El ángulo θ va variando para generar un espectro completo. En la figura 2.18 se puede ver un

espectro resultante de caracterizar una muestra cristalina de Si (111). Sin embargo, para valores relativamente altos de θ , la contribución del sustrato a la difracción suele ser mucho mayor que la de las primeras capas de la superficie de la muestra, debido al mayor espesor. De esta forma, el espectro correspondiente al sustrato, puede ocultar el espectro generado por una lámina delgada en la superficie.

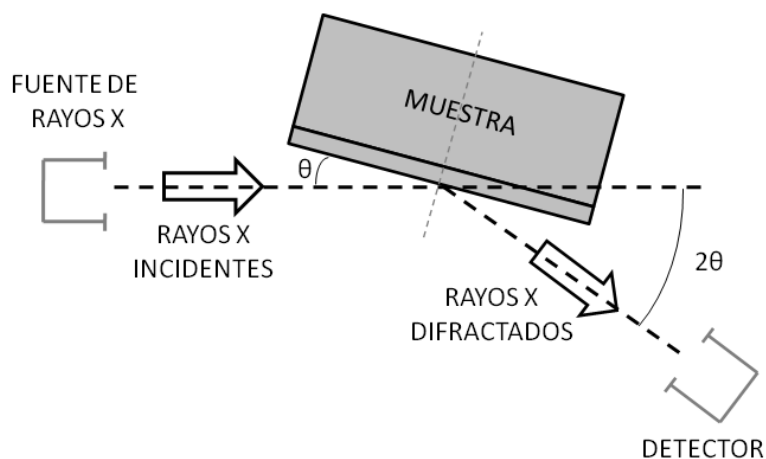


Figura 2.16 Esquema de un sistema de caracterización de difracción de rayos X en configuración de medida θ - 2θ .

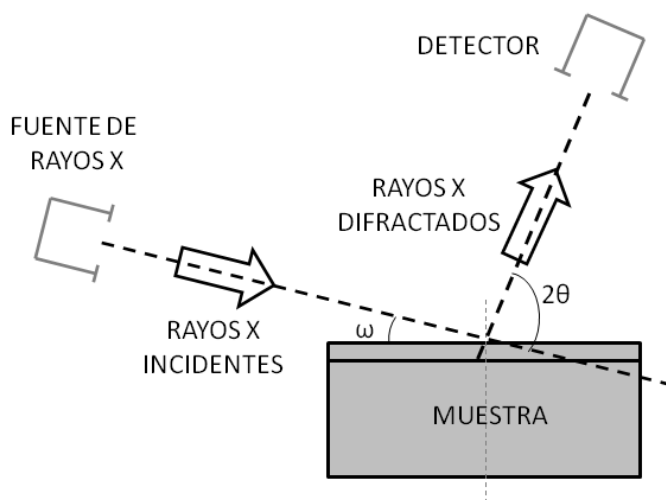


Figura 2.17 Esquema de un sistema de caracterización de difracción de rayos X en configuración de incidencia rasante.

Para capas delgadas suele ser más interesante la configuración con incidencia rasante (Glancing Incidence XRD o GIXRD) [32], la cual se esquematiza en la figura 2.17. La fuente de rayos X emite a un ángulo fijo de incidencia rasante ω , que en general suele ser muy bajo, mientras que el detector recibe los rayos X difractados a un ángulo 2θ en relación a los rayos incidentes, el cual va variando para generar un espectro completo. El resultado es un incremento en la contribución de las capas superficiales, y mientras el ángulo rasante sea muy bajo, la información que se obtiene corresponde casi en su totalidad a la capa superficial bajo estudio. En el inset de la figura 2.18 se puede ver un espectro el espectro del mismo Si cristalino (111)

caracterizado con esta técnica. El factor estructural prohíbe cualquier pico de difracción en esta configuración de medida para Si (111), por lo que esta medida no refleja ningún pico, exceptuando la banda por debajo de $2\theta=25^\circ$, que es un artefacto de la medida.

En este trabajo, la difracción de rayos X se ha utilizado para verificar la recuperación de la red cristalina tras los recocidos posteriores a la implantación iónica y medir el carácter cristalino, policristalino o amorfo de la estructura resultante. Además, la aparición de posibles nuevas estructuras cristalinas como siliciuros ha sido objetivo de estudio.

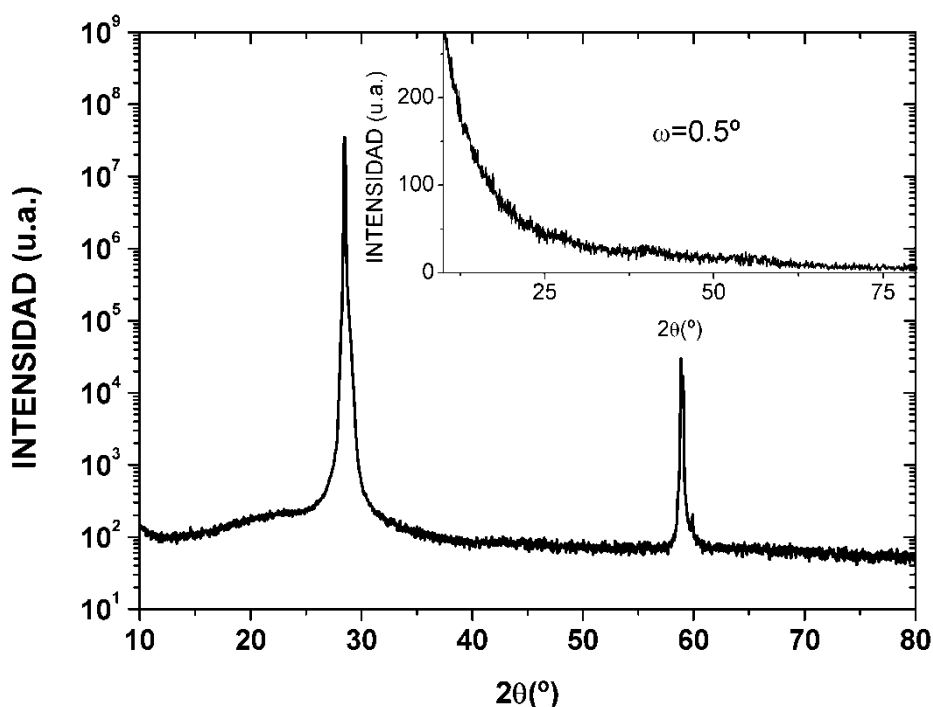


Figura 2.18 Espectros de difracción de rayos X de Si (111) en configuración θ - 2θ y en incidencia rasante.

Las medidas de difracción de rayos X se realizaron en el C. A. I. de Difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid, usando un difractómetro Panalytical X'Pert PRO MRD con radiación Cu $K\alpha$. Para la configuración de incidencia rasante se usaron ángulos de incidencia entre 0.1° y 3° .

2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS POR TIEMPO DE VUELO

La espectroscopia de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy o ToF-SIMS) permite analizar la composición superficial de una muestra, obteniendo el perfil en profundidad de la concentración de elementos en la misma con una gran sensibilidad [33]. La técnica clásica consiste en bombardear la muestra objetivo del análisis con un haz de iones de alta energía, que arranca átomos de la superficie. Un

pequeño porcentaje de estos átomos resultan ionizados y son los llamados iones secundarios. Estos iones secundarios son entonces acelerados mediante un campo eléctrico, y enfocados hacia el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo, que determina la masa del ion analizando su velocidad, y posteriormente hacia el detector, que cuantifica la cantidad de iones retrodispersados.

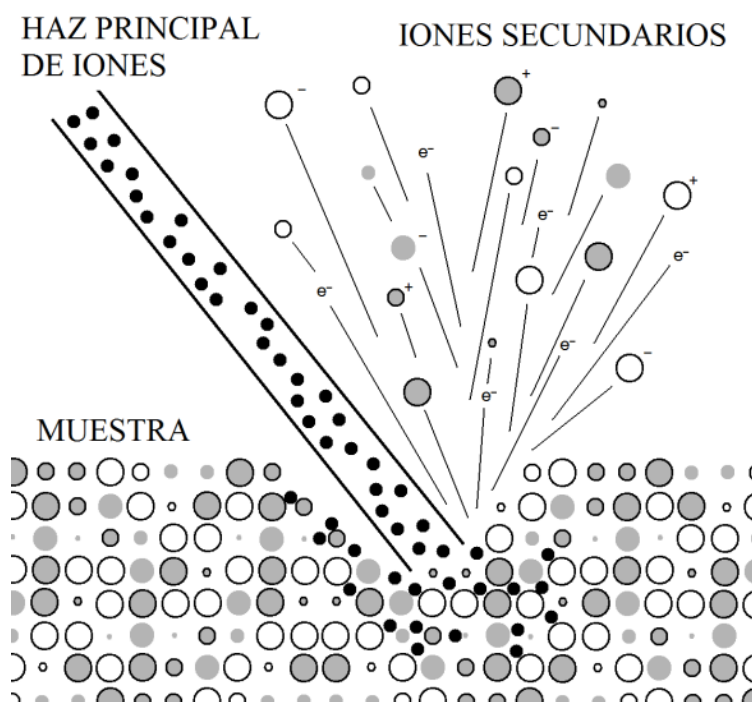


Figura 2.19 Representación del funcionamiento de la técnica ToF-SIMS.

La medida resultante es de carácter relativo, ya que cada elemento tiene una probabilidad diferente de ser ionizado. Es por ello que para tener un análisis absoluto y poder relacionar las concentraciones de los diferentes elementos detectados es necesario disponer de referencias o patrones, en los cuales se conozca a priori el perfil en profundidad de los elementos. Estos patrones se obtienen generalmente mediante la técnica de implantación iónica, la cual nos puede proporcionar directamente la concentración por centímetro cuadrado de los iones introducidos en el material.

Esta es una técnica destructiva, ya que el bombardeo va erosionando la superficie de la muestra para poder extraer un perfil en profundidad, con lo que al final queda un cráter en la zona analizada. Además, debido al bombardeo, la superficie queda amorfizada, y los iones del haz principal quedan implantados en la muestra.

Mientras que otras técnicas de análisis estructural que también permiten obtener un perfil elemental en profundidad, tales como ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) o RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), son más limitadas, ToF-SIMS es capaz de cuantificar con una gran resolución [34] cualquier elemento de la tabla periódica, isótopo e

incluso moléculas simples ionizadas durante el proceso. La única restricción es el elemento que se utiliza en el haz principal. Además, debido al uso del espectrómetro de masas por tiempo de vuelo [35], esta técnica es capaz de analizar en paralelo todos los elementos retrodispersados, por lo que en una sola medida es capaz de obtener una traza completa.

En este trabajo, ToF-SIMS se utilizó principalmente para analizar los perfiles de Ti implantados en Si y en GaP, justo después de la implantación iónica y tras los diferentes recocidos. De esta forma se puede, no solo verificar la validez de la implantación, sino analizar los efectos de los recocidos sobre el Ti dentro de la red del Si, tales como difusión, estabilidad térmica, o incluso la forma del perfil. Un caso especial es la caracterización de la concentración máxima de Ti, ya que la superación del límite de Mott es uno de los principales objetivos buscados.

Las medidas ToF-SIMS fueron realizadas por el equipo del Servicio de Nanotecnología y Análisis de Superficies del Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación de la Universidad de Vigo. El equipo utilizado es un modelo TOF_SIMS IV fabricado por ION-TOF (ver figura 2.20). A lo largo de la realización de esta tesis, se usaron dos configuraciones diferentes debido a un cambio en el equipo para mejorar sus prestaciones:

- Haz principal de Ga^+ acelerado a 25 keV en un ángulo de incidencia de 45° .
- Haz principal de Bi^{3+} acelerado a 25 keV en un ángulo de incidencia de 45° .

Los iones secundarios fueron extraídos con una tensión de 10 keV en un flujo de O_2 para incrementar la intensidad de la señal obtenida [36].

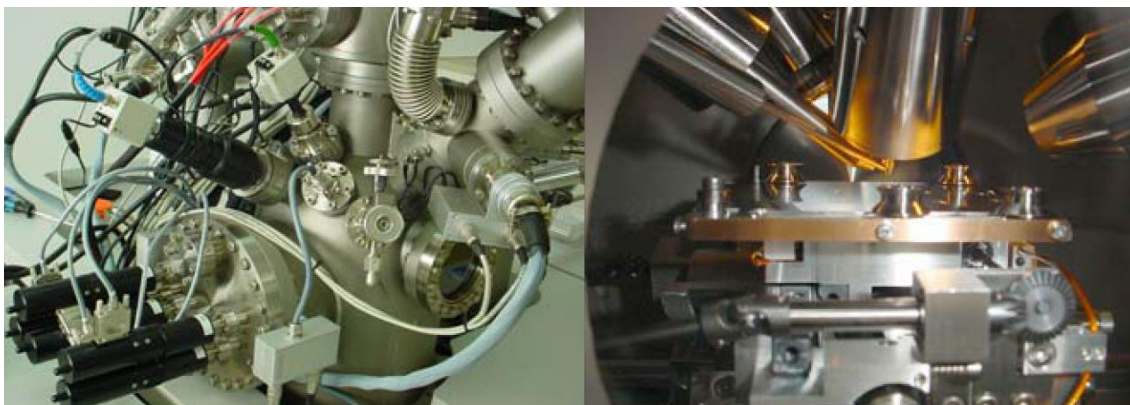


Figura 2.20 Imágenes del equipo ToF-SIMS usado en esta tesis.

La calibración se realizó obteniendo la señal de Ti en relación a una señal de referencia no saturada (en concreto la señal de Si^{28}) para corregir los efectos instrumentales. A partir de esa señal, se obtuvo el perfil de concentración de cada muestra usando patrones obtenidos por implantación, que se usaron como referencias. Se utilizaron referencias implantadas a varias

energías y con diferentes dosis para minimizar el error de calibrado. La profundidad del perfil de concentración se calculo por perfilometría óptica, midiendo el cráter final y asumiendo una velocidad de erosión constante.

En la figura 2.21 puede verse el resultado de una medida típica obtenida por ToF-SIMS, realizada sobre una muestra de referencia de Si implantado con Ti, sin tratamiento posterior a la implantación. La implantación se realizó a una energía de 35 keV con una dosis de 10^{16} cm^{-2} y con una inclinación de 7° . En la misma figura se ha superpuesto la simulación realizada con el software SRIM [3], que típicamente se utiliza para diseñar las implantaciones, y una estimación según la función de distribución Pearson IV [4]. La simulación coincide casi exactamente con la medida en todo el rango, excepto en los primeros nanómetros.

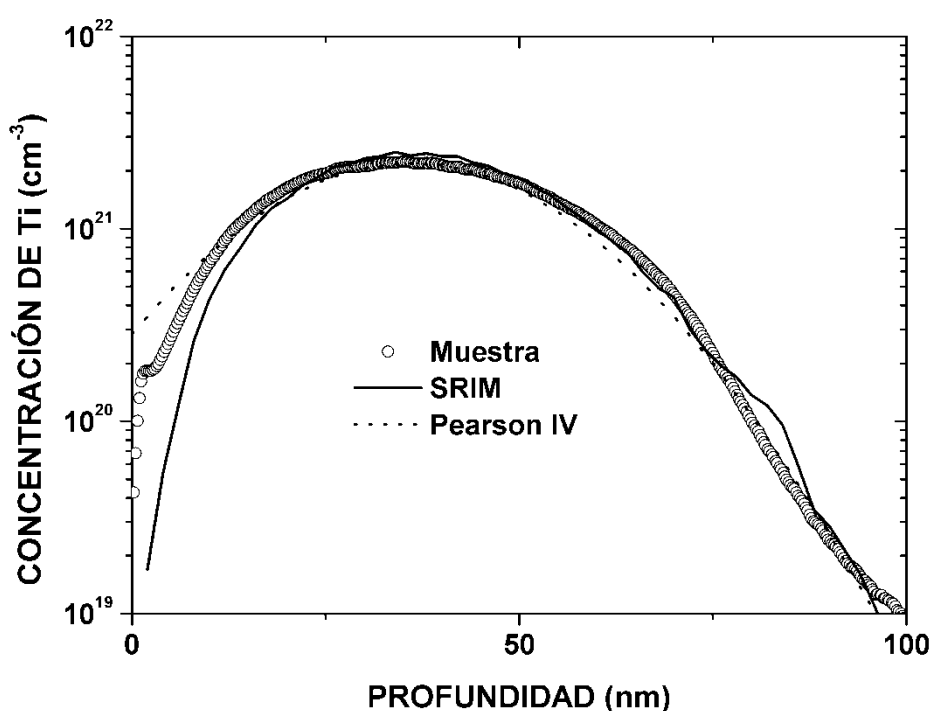


Figura 2.21 Perfil en profundidad de una muestra de Si implantada con Ti a 35 keV con una dosis de 10^{16} cm^{-2} . Se han superpuesto la simulación del mismo proceso realizada con SRIM y una estimación mediante la función de distribución de Pearson IV.

2.2.3 ESPECTROSCOPIA POR RETRODISPERSION RUTHERFORD

Si se hace incidir un haz de iones de alta energía (en el orden de los MeV) sobre la superficie de un material, la mayoría de esos iones quedan implantados, pero una pequeña parte son retrodispersados elásticamente. La dirección, la cantidad y la energía de esos iones tras la colisión dependen de la composición y la estructura cristalina de ese material [37]. La espectroscopia por retrodispersión Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy o RBS)

se basa en este fenómeno. Esta técnica es capaz de caracterizar no solo la composición elemental en profundidad de la muestra distinguiendo incluso entre isótopos de un mismo elemento, sino también su estructura cristalina, defectos estructurales y la situación de las impurezas dentro la red. Para que las colisiones sean elásticas los iones del haz incidente deben ser más ligeros que los átomos del material a analizar. Esto implica que no se pueden identificar en el análisis átomos con masa mayor a la del ion del haz incidente.

Los iones que impactan en la muestra pueden ser retrodispersados en la primera capa superficial, o bien pueden penetrar. Si se da el segundo caso, los iones irían adentrándose cada vez más en las capas internas, perdiendo energía y velocidad, hasta que o bien se detienen, o bien son retrodispersados hacia la superficie, salen de la muestra y alcanzan el detector. La pérdida continua de energía se produce mayormente por dos efectos: colisiones con los núcleos de los átomos que forman la estructura y colisiones con la nube de electrones. El primer proceso depende de la masa y el número atómico del elemento con el que el ion colisiona. El segundo proceso depende de la densidad de electrones en la estructura y la distancia recorrida por el ion.

Existen dos configuraciones típicamente usadas en RBS para caracterizar un material: random y channeling. La caracterización random consiste en girar la muestra en todas las direcciones de tal forma que, en promedio, el resultado es similar a realizar el mismo experimento sobre una muestra amorfa. La configuración channeling se basa en hacer incidir el haz de iones paralelamente a los canales de la estructura cristalina, por lo que justo antes hay que realizar una calibración para encontrar las direcciones de canalización.

El espectro resultante de una medida channeling suele ser un pico superficial, producido por la retrodispersión de la primera capa, seguido de un espectro con un número de cuentas relativamente bajo, lo cual quiere decir que hay pocos iones retrodispersados. La configuración channeling es especialmente interesante para caracterizar la cristalinidad del material, ya que si la estructura no está ordenada, los iones se desviarán de los canales y las cuentas de iones retrodispersados aumentarán. Por otro lado, el espectro producido por la configuración random tiene muchas más cuentas que el espectro producido por una configuración channeling, ya que hay muchas más colisiones. Si se relacionan los espectros channeling y random de una misma muestra se puede tener una idea de la situación de las impurezas dentro de la red, ya sea intersticial o sustitucional, ya que en la configuración channeling las impurezas sustitucionales producirán menos colisiones con los iones incidentes, pues estos viajarán preferentemente por los canales de la estructura.

Debido a las energías que se usan, la retrodispersión Rutherford es una técnica superficial, capaz de analizar capas de hasta unas pocas micras de espesor, por lo que es adecuada para láminas delgadas. Aunque los iones del haz principal quedan implantados en la

muestra, las dosis suelen ser muy bajas, por lo que suele ser considerada como una técnica no destructiva. Cuanto más ligero es un elemento su señal aparece a una menor energía en el espectro resultante. Esto es importante en nuestro caso, para que la señal del sustrato de Si no oculte la del Ti, ya que el peso atómico del Ti es mayor que el del Si. En el caso del GaP, existe una limitación, ya que el Ga es mucho más pesado que el Ti, y por tanto la señal del sustrato podría enmascarar a la del Ti. Además, esta técnica es más sensible para elementos pesados que para elementos ligeros, ya que la relación entre la masa del ion del haz principal y la masa de los elementos de la muestra es la que determina que las colisiones sean elásticas. Por lo tanto, la señal de los elementos pesados tendrá más cuentas en el espectro resultante.

La instrumentación básica necesaria para utilizar esta técnica es una fuente de iones, un acelerador y un sistema para medir los iones retrodispersados (ver figura 2.22).

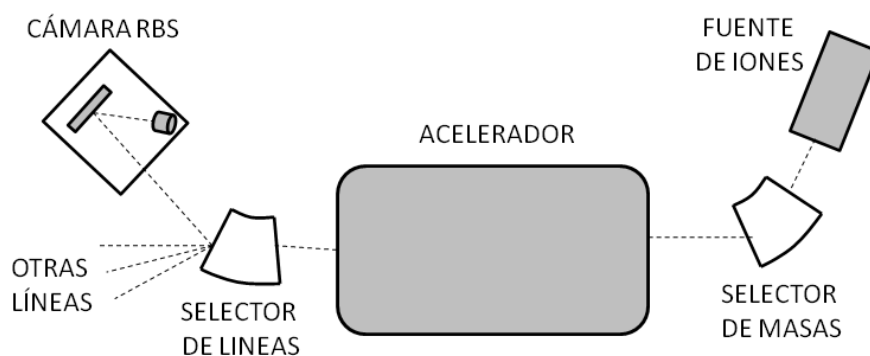


Figura 2.22 Esquema de un sistema de caracterización RBS.

La caracterización RBS incluida en esta tesis se realizó en el Centro de Microanálisis de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid, usando un acelerador Cockcroft-Walton construido por High Voltage Energy Europe. Tanto para las medidas en configuración channeling como random, se trabajó a 2.3 MeV usando iones de helio-4, y el detector se situó en torno a 170° con respecto al haz principal.

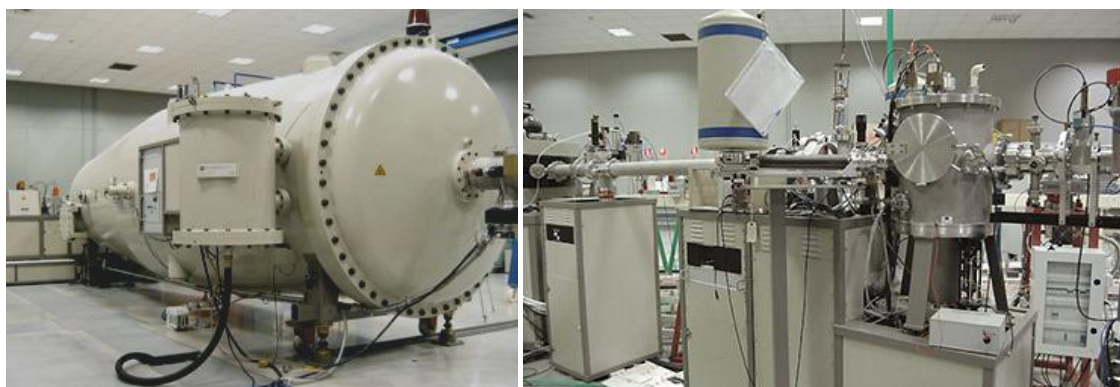


Figura 2.23 Imágenes del sistema RBS utilizado: acelerador (izquierda) y cámara RBS (derecha).

El objetivo principal buscado mediante el uso de esta técnica fue caracterizar la posición, sustitucional o intersticial, de las impurezas implantadas. Además, como información complementaria se pudo analizar cualitativamente la calidad cristalina de las muestras implantadas.

En la figura 2.24 se representa un espectro random junto con un espectro channeling de una muestra de Si virgen. Las cuentas son el número de iones retrodispersados medidos en el detector, y la energía retrodispersada puede traducirse directamente a profundidad de cada elemento dentro de la muestra. El espectro channeling ha sido aumentado 5 veces para poder compararlo con el random, debido a que al ser la muestra de buena calidad cristalina, el nivel de señal en configuración channeling es muy bajo. El pico en torno a 1300 keV representa la superficie de la muestra. No existe ninguna señal apreciable correspondiente a otros elementos diferentes del Si.

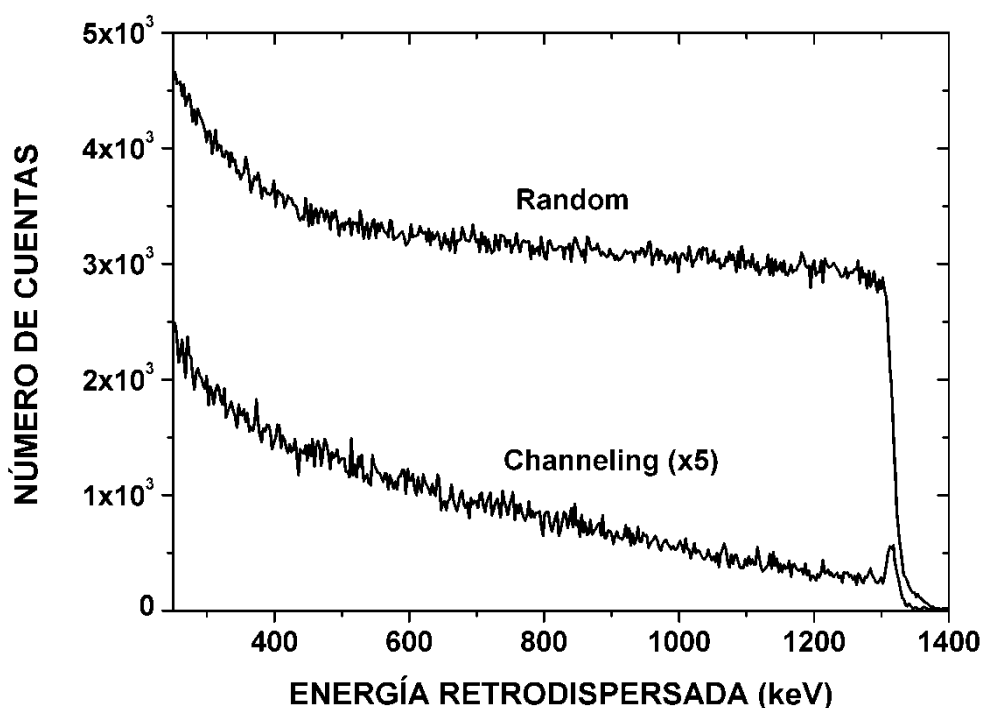


Figura 2.24 Espectros RBS en configuración random y en configuración channeling de una muestra de Si virgen.

2.2.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Cuando un haz de luz monocromática incide en un material, la mayoría de los fotones son dispersados elásticamente, por lo que la longitud de onda de los fotones reflejados es la misma que la de los fotones incidentes (dispersión Rayleigh). Sin embargo, parte de estos fotones son dispersados de forma inelástica, y la longitud de onda resultante es diferente [38]. Lo que ocurre, es que los fotones incidentes pueden excitar a los electrones de las moléculas del material a un estado virtual, con lo que las moléculas pasan a un estado virtual y luego a un

estado vibracional excitado. Esa relajación produce la dispersión Raman Stokes. Sin embargo, si la molécula se encontraba ya en el estado excitado, lo que se produce es la denominada dispersión Raman anti-Stokes. En la figura 2.25 se puede ver un esquema de este efecto:

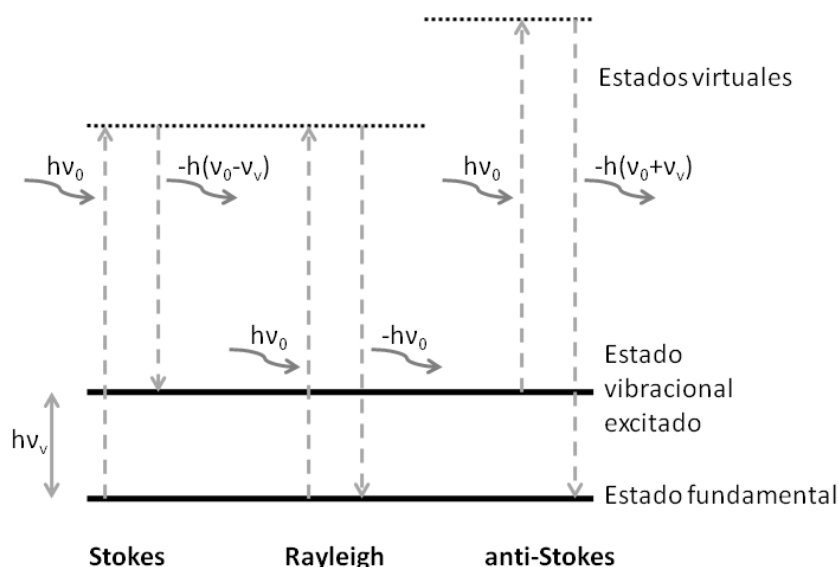


Figura 2.25 Esquema del efecto Raman.

Existe una simetría entre las frecuencias de las emisiones Stokes y anti-Stokes alrededor de la dispersión Rayleigh, por lo que la información que pueden proporcionar es la misma. Además, la diferencia entre las frecuencias Stokes o anti-Stokes y la frecuencia de excitación es independiente de esa frecuencia incidente. Generalmente el espectro Stokes es más intenso que el espectro anti-Stokes, ya que de partida existen muchos más electrones en el estado fundamental que en el estado excitado. Por ello, en la práctica se suele medir la dispersión Stokes. Por otro lado, la cantidad de los fotones dispersados inelásticamente suele ser muy pequeña (en torno a 0,1 ppm aproximadamente), por lo que para obtener la señal Raman, generalmente hay que usar una excitación láser, y posteriormente filtrar la dispersión Rayleigh, ya que esta última es mucho más intensa.

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva que puede dar información acerca de los enlaces químicos de una molécula o de una red cristalina, ya que los fotones incidentes pueden interactuar con los fonones y otros modos de vibración. Además, las frecuencias de dispersión Raman son características de cada material, por lo que puede usarse para identificarlos.

La caracterización mediante espectroscopia Raman se realizó en el Instituto Jaume Almera del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Barcelona. Se usó un espectrómetro Jobin-Yvon T64000 de triple red equipado con un detector CCD refrigerado con nitrógeno líquido. Se usaron láseres a diferentes longitudes de onda: 325 nm (He-Cd), 458 nm

(Ar) y 514.5 nm (Ar), dependiendo del espesor de la lámina bajo estudio. Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente.

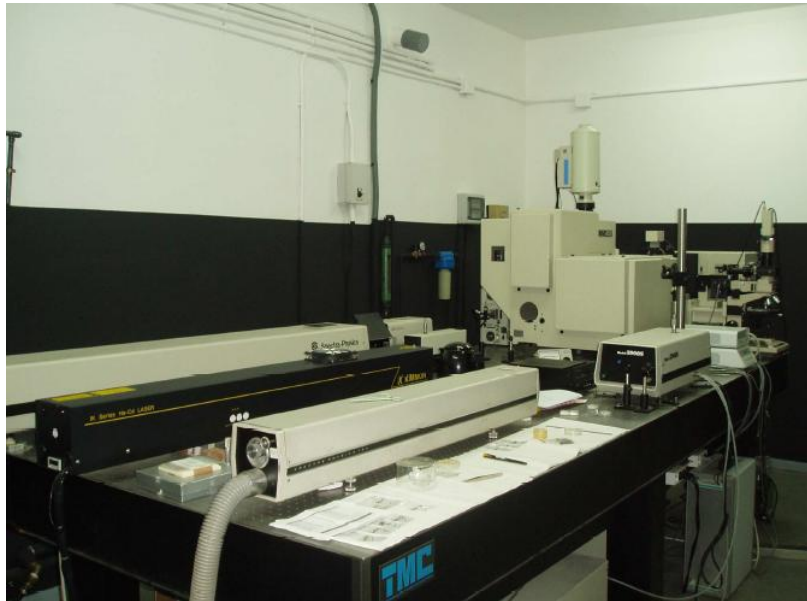


Figura 2.26 Imagen del equipo utilizado en la caracterización Raman.

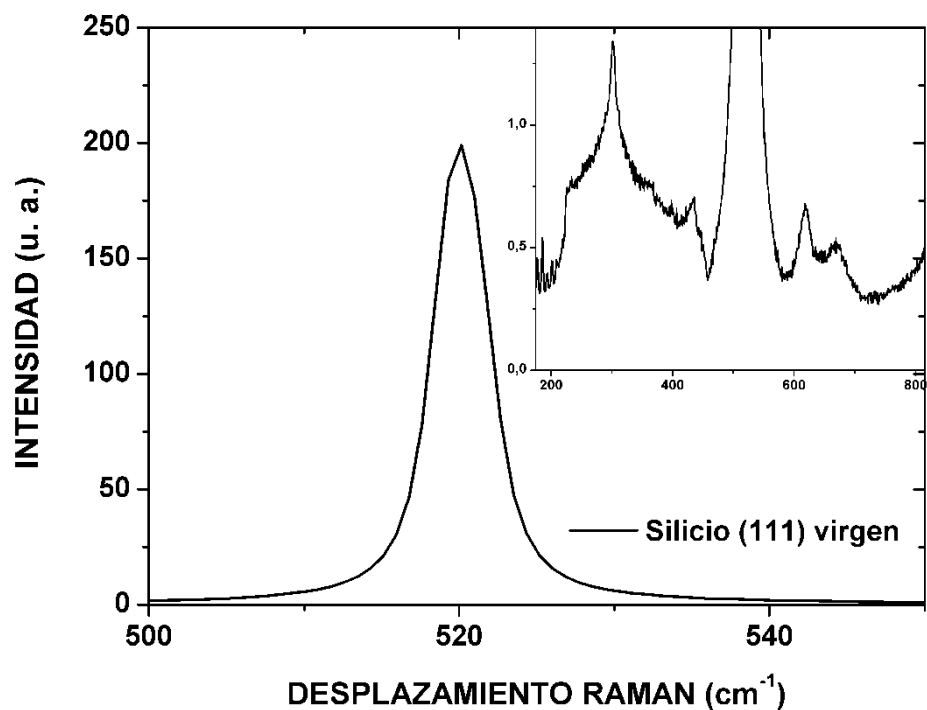


Figura 2.27 Espectro Raman de una muestra de Si (111) virgen.

La espectroscopia Raman ha sido usada para caracterizar la calidad cristalina de los materiales tras los procesos de implantación y recocido, ya que es un parámetro fundamental en el diseño de células solares. Es por tanto necesaria la caracterización cristalina de los materiales mediante diferentes técnicas, lo cual nos permite contrastar diferentes conclusiones. Además, la caracterización Raman permitiría, en el caso de tener materiales policristalinos, determinar las

diferentes fases presentes, o incluso identificar la aparición de compuestos, como por ejemplo siliciuros.

En la figura 2.27 se representa un espectro Raman de una muestra de Si (111) cristalino virgen. La vibración típica del Si se encuentra en torno a 520 cm^{-1} [39]. La alta intensidad relativa del pico y su bajo ancho de banda demuestran que la calidad cristalina de la muestra es buena. En el inset de la misma figura se presenta una ampliación de la señal para mostrar los modos de vibración más débiles.

2.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La microscopia electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy o TEM) se basa en la interacción que se produce entre un haz de electrones y los átomos de una muestra [40]. El haz es acelerado y focalizado hacia una muestra lo suficientemente delgada como para que parte de esos electrones sean transmitidos. El haz resultante, una vez focalizado y ampliado, puede ser transformado en una imagen en una pantalla fluorescente, o bien transmitido a una película fotográfica o a una imagen digital mediante una cámara CCD. La principal ventaja de esta técnica es que es capaz de obtener imágenes de motivos en la escala del nanómetro, mientras que los microscopios ópticos están típicamente limitados al micrómetro. Esto es debido a que la resolución de un microscopio está limitada por la longitud de onda de la luz usada, o en el caso de los microscopios electrónicos, por la longitud de onda de los electrones. Mientras que los electrones tienen una longitud de onda en el rango del nanómetro, la luz visible típicamente se encuentra en el rango 400 – 700 nm.

Los componentes principales de un microscopio TEM son el sistema de alto vacío, la fuente de electrones, las lentes, y el sistema de detección. Las fuentes de electrones más típicas son las de filamento de tungsteno y la de filamento de hexaboruro de lantano (LaB_6). Una fuente de alta tensión promueve la emisión de electrones desde el filamento, y estos electrones son acelerados hacia el sistema de lentes que convergerá en la muestra a analizar. El sistema de lentes posterior a la muestra focaliza la imagen y la amplia.

La principal desventaja de esta técnica es que la preparación de las muestras es bastante lenta y exige mucho trabajo. La microscopia TEM requiere que el espesor de las muestras a estudiar este en el orden de los 100 nm, por lo que es necesario el adelgazamiento de las mismas. No obstante, existen ya algunos modelos de microscopios TEM que incorporan un sistema de manipulación y preparación de muestras. En esta tesis se ha utilizado el esquema “plan view” para el análisis transversal de las láminas superficiales, cuya preparación consiste en los siguientes pasos:

1. Medir el espesor de la muestra.
2. Pegar la muestra al portamuestras con resina.
3. Lijado con distintos tipos de grano para rebajar el espesor hasta unas 300 micras.
4. Despegar la muestra del portasustrato y limpieza de la misma.
5. Usar la cortadora de ultrasonidos para obtener un disco de 3 mm de diámetro de la muestra, el cual se pega en un soporte distinto al anterior, usando la misma resina.
6. Pulido especular de una de las caras del disco.
7. Despegar el disco y pegarlo por la cara especular en un soporte de cuarzo.
8. Lijar con grano fino hasta unas 80 micras.
9. Pulido de la cara vista del disco.
10. Creación de un valle en la muestra mediante un pulido mecánico con pasta de diamante. El espesor del fondo del valle debe ser algo menor a 20 micras.
11. Creación de un agujero en el valle mediante el sistema de pulido iónico de precisión.

De especial interés es el modo HRTEM (High Resolution TEM, o TEM de alta resolución). Esta técnica comparte la mayoría de los conceptos con TEM, pero utiliza un mecanismo diferente para obtener las imágenes. Si se hace interferir el haz de electrones tras pasar por la muestra con el haz original, la fase de la interferencia resulta en una imagen en la cual el contraste posee información acerca de la muestra. La principal limitación de HRTEM es que las muestras tienen que ser aun más delgadas que en TEM, pero como contrapartida puede obtenerse una resolución mucho mayor. La resolución máxima con HRTEM está en torno a 1 Å.

Además, se ha utilizado la técnica de difracción de electrones, o ED (Electron Diffraction) para obtener información acerca de la estructura cristalina de los materiales estudiados [41]. La ED se basa en el estudio del patrón de difracción resultante de la dispersión de los electrones al pasar a través de un material. Según la ley de Bragg (ecuación 2.5), la interferencia producida genera un patrón que está directamente relacionado con la estructura cristalina de la muestra en estudio, generando diferentes tipos de patrones para estructuras cristalinas, policristalinas o amorfas. Los microscopios TEM suelen integrar esta técnica, ya que los requerimientos son los mismos y los resultados se complementan.

Por último, se realizaron medidas de espectroscopia de dispersión de rayos X (Energy Dispersive X-ray o EDX) para analizar la composición elemental de las muestras estudiadas. Aunque no es una técnica TEM, se incluye en este apartado porque el equipo EDX típicamente se incluye en un microscopio TEM. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra en estudio, parte de la energía del haz es transmitida a los átomos del material, en los cuales se generan transiciones electrónicas entre capas. Dichas transiciones pueden producir rayos X, y la

cantidad de rayos X y su energía es característica de cada elemento, por lo que pueden ser usados para identificarlos.

La caracterización TEM se realizó en el C. A. I. de Microscopía de la Universidad Complutense de Madrid. El equipo TEM es un JEOL JEM-2000FX (figura 2.28) configurado a 200 keV y los equipos HRTEM usados fueron dos: un JOEL JEM-3000F trabajando a 300 keV y un JEOL JEM-4000EX trabajando a 400 keV. Simultáneamente con las medidas TEM se obtuvieron patrones de ED con un área de difracción de alrededor de 50 nm. El microscopio TEM está equipado además con un espectrómetro EDX con el que se caracterizó la composición química de las láminas.



Figura 2.28 Imagen del microscopio TEM utilizado.

La aplicación de la microscopia de transmisión es especialmente interesante en el estudio de la morfología de muestras, tanto en el ámbito de la ciencia de materiales como en biología. También se utiliza ampliamente para la caracterización cristalográfica y química de materiales. En esta tesis, el objetivo perseguido mediante la caracterización TEM es el estudio de la calidad cristalina de los diferentes materiales fabricados por implantación iónica. Además, los resultados han permitido estudiar los defectos asociados a las láminas resultantes, así como los espesores de estas láminas y su composición química.

En la figura 2.29.izquierda se observa una imagen HRTEM de una muestra de Si cristalino sin procesar. La zona con motivos irregulares a la izquierda de la imagen es el pegamento epoxy utilizado en la preparación de la muestra, mientras que la estructura regular de la derecha es la superficie de la muestra. En la figura 2.29.derecha se muestra un patrón ED de una muestra de Si cristalino similar.

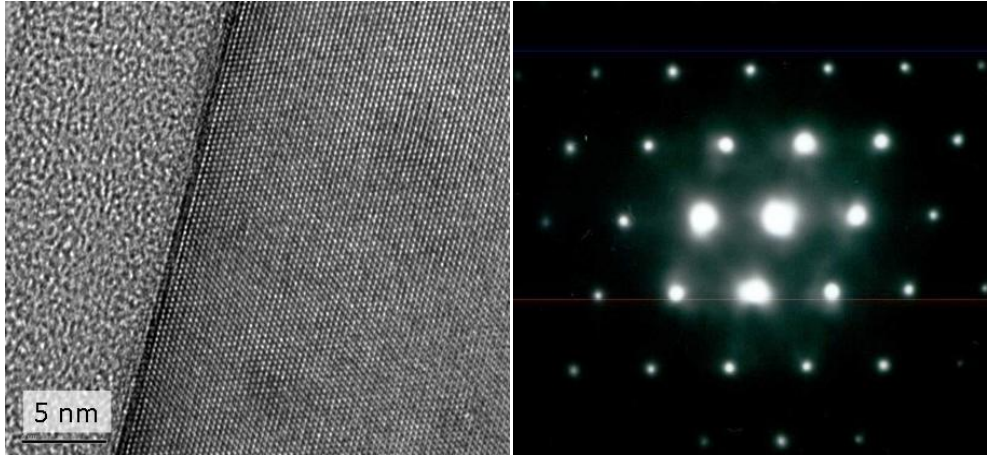


Figura 2.29 Izquierda: imagen HRTEM de una muestra de Si virgen. Derecha: patrón ED de una muestra de Si virgen.

2.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Para finalizar el capítulo, en los apartados siguientes se detallarán las técnicas de caracterización eléctrica usadas en esta tesis, así como la estación de medida que se puso en funcionamiento para realizar las medidas eléctricas.

2.3.1 RESISTIVIDAD Y EFECTO HALL. TÉCNICA DE VAN DER PAUW.

La caracterización de la resistividad y del efecto Hall de un semiconductor nos proporciona una visión bastante amplia y completa de sus propiedades de transporte eléctrico, sobre todo si el estudio se realiza variando la temperatura de dicho semiconductor. Una de las técnicas más potente para realizar este tipo de medidas es la configuración de van der Pauw [42]. Este método proporciona, para una muestra laminar y homogénea, una medida de la resistencia de hoja, y de la densidad de hoja de portadores. Además, como dato complementario se obtiene el tipo de semiconductor, n o p. Conociendo el espesor t de la muestra se pueden obtener la resistividad y la concentración volumétrica de portadores:

$$\rho = R_S t \quad (2.6)$$

$$n = \frac{n_S}{t} \quad (2.7)$$

Donde R_S es la resistencia de hoja y n_S es la concentración de hoja de portadores. A partir de la resistencia de hoja y de la concentración de hoja de portadores se puede obtener una medida de la movilidad Hall de dichos portadores:

$$\mu = \frac{1}{qn_s R_s} \quad (2.8)$$

donde μ es la movilidad Hall y q es la carga del electrón. Cuando el dopado de un semiconductor es obtenido mediante implantación iónica, en general ni la resistividad ni la concentración de portadores son homogéneas en profundidad. En este caso se asume que las medidas obtenidas se corresponden con parámetros medios.

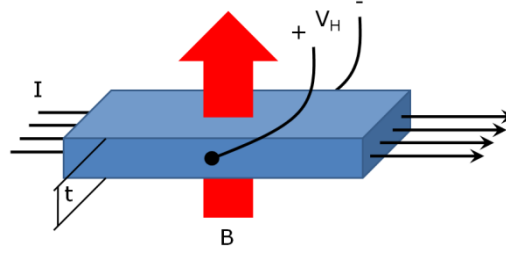


Figura 2.30 Efecto Hall en una lámina de semiconductor.

El efecto Hall [43] predice la aparición de un potencial eléctrico en un material conductor cuando se introduce una corriente y se induce un campo magnético perpendicular a dicha corriente. El potencial, o tensión Hall, es transversal a la corriente introducida y al campo magnético, y su valor depende del tipo de portadores que constituyen la corriente, su número y sus propiedades. Según la ley de Lorentz (ecuación 2.1), el campo magnético forzará a las cargas en movimiento hacia un sentido u otro dependiendo del signo de la carga (electrones o huecos), produciendo una asimetría de cargas que dará lugar a la tensión Hall (ver figura 2.4). La relación entre la tensión Hall, la corriente introducida y el campo magnético inducido se define como factor Hall:

$$R_H = \frac{V_H t}{IB} \quad (2.9)$$

donde V_H es la tensión Hall, t es el espesor de la sección a través de la cual fluye la corriente, I es la intensidad de la corriente y B es la intensidad del flujo magnético. Cuando solo existe un tipo de portador (por ejemplo electrones), la tensión Hall viene dada por:

$$V_H = \frac{-IB}{qn_s} \quad (2.10)$$

Mediante la ecuación 2.10 se puede obtener la concentración de hoja de portadores. En esta tesis se aceptará que el factor de scattering (relación entre la movilidad Hall y la movilidad de deriva) está muy próximo a la unidad, por lo que se obviará. De esta forma se obtiene que para un solo portador, el factor Hall es:

$$R_H = \frac{-1}{qn} \quad (2.11)$$

Conociendo la resistencia de hoja, se puede calcular la movilidad Hall de los portadores:

$$\mu = \frac{-V_H}{IBR_S} \quad (2.12)$$

Cuando existen varios tipos de portadores la caracterización del efecto Hall obtiene la medida de una concentración de portadores aparente y una movilidad aparente, que son el resultado de la contribución de las concentraciones y las movilidades de los portadores presentes. Por ejemplo, si coexisten huecos y electrones:

$$n = \frac{(p\mu_h + n\mu_e)^2}{p\mu_h^2 - n\mu_e^2} = \frac{-IB}{V_H tq} \quad (2.13)$$

$$\mu = \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{p\mu_h + n\mu_e} = \frac{-V_H}{IBR_S} \quad (2.14)$$

donde p es la concentración de huecos y μ_h su movilidad, y n es la concentración de electrones y μ_e su movilidad. En ciertos casos el término correspondiente a uno de los portadores puede ser despreciable frente al otro, con lo cual la ecuación se reduce al caso de un solo portador. Este resultado se puede generalizar también para conducciones en paralelo por varias capas [44].

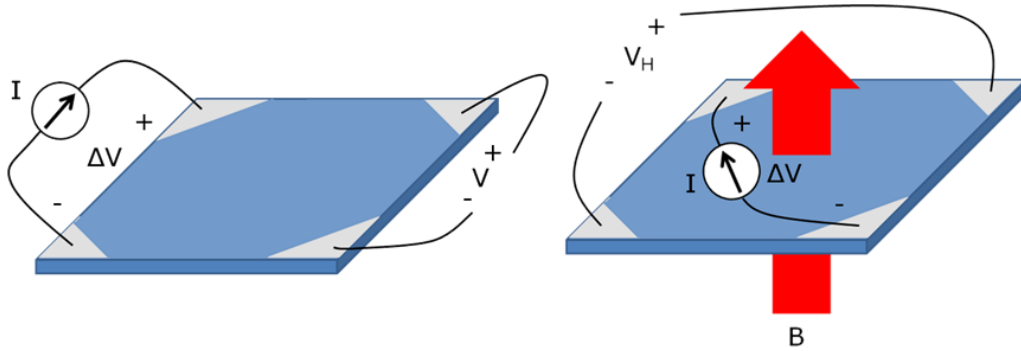


Figura 2.31 Izquierda: configuración de van der Pauw para la medida de la resistencia de hoja. **Derecha:** configuración de van der Pauw para la medida del efecto Hall.

El método de van der Pauw [45] determina unas condiciones básicas para se pueda realizar de forma sencilla y fiable la caracterización de la resistividad y del efecto Hall con una misma configuración de medida. La configuración ideal consiste en 4 contactos puntuales en la periferia de la muestra objeto de análisis. La muestra puede tener cualquier forma, lo cual es una enorme ventaja, pero debe ser simplemente conexa. Realmente esta configuración ideal no es posible, ya que un contacto estrictamente puntual no permitiría el paso de corriente eléctrica. Lo que realmente se necesita es que los contactos tengan una resistencia baja. Si se introduce una corriente entre dos contactos contiguos y se mide la tensión generada entre los otros dos

contactos (ver figura 2.31.izquierda), se puede obtener una caracterización de la resistencia de hoja del material:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} \quad (2.15)$$

donde I es la corriente introducida y V la tensión medida. Por otro lado, si se introduce una corriente entre dos contactos no contiguos, se hace pasar un campo magnético transversalmente a la muestra, la tensión generada en los otros dos contactos será la tensión Hall V_H , que servirá para obtener la concentración de hoja de portadores y la movilidad Hall (ver figura 2.31.derecha). Hay que tener en cuenta que, si la muestra es asimétrica, la corriente introducida puede dar lugar a una diferencia de potencial entre los contactos donde se mide la tensión, aún sin inducir ningún campo magnético. La tensión Hall será por tanto la diferencia entre el potencial medido con campo magnético presente y sin campo magnético. Generalmente, la configuración usada es la de una muestra cuadrada o rectangular, con contactos en las esquinas (figura 2.32.a), aunque la configuración óptima es la llamada “cloverleaf” (figura 2.32.b), ya que se aproxima a la configuración ideal de contactos puntuales.

Una de las ventajas de esta técnica es que debido a su configuración minimiza el efecto de posibles malos contactos, ya que se introduce la corriente entre dos terminales y se mide la tensión generada entre los otros dos. Esta configuración es similar a la medida a 4 hilos usada para medir resistencias, reduciendo el efecto de la resistencia de los hilos de medida, ya que se introduce la corriente por 2 terminales y se mide la tensión generada entre otros dos (figura 2.32.c). En la técnica de van der Pauw, la resistencia del contacto se ve como una resistencia serie análoga a la resistencia del hilo en la medida a 4 hilos, por lo que su efecto se ve minimizado.

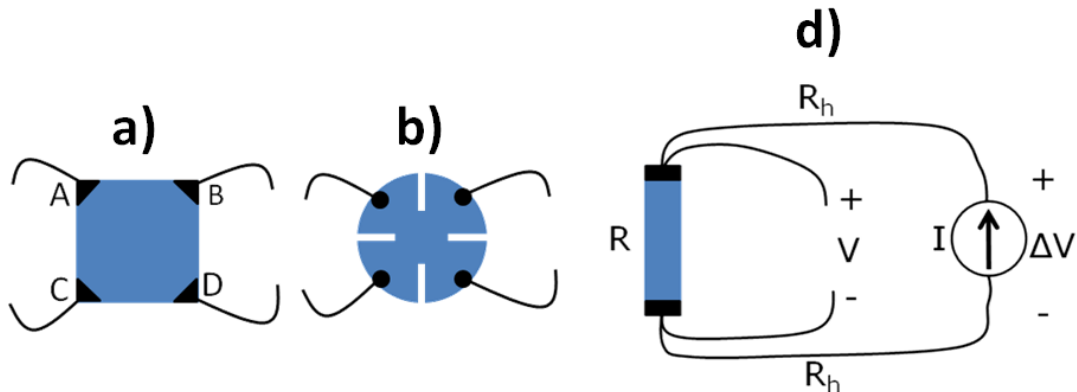


Figura 2.32 a) Esquema de van der Pauw en una muestra cuadrada. b) Esquema de van der Pauw en configuración cloverleaf. c) Medida de una resistencia a 4 hilos.

Debido a la no idealidad de los contactos y a la posible asimetría de la muestra, el método de van der Pauw obtiene una medida mucho más precisa de la resistencia de hoja si se

gira la configuración de medida entre todos los contactos y se promedian los resultados. Además, si en cada giro de la configuración, se calculan las resistencias parciales cambiando el sentido de la corriente, habría en total 8 configuraciones distintas, y el promedio contendría aun menos error. Si se define $R_{AB,CD}$ como la resistencia de hoja obtenida al introducir una corriente entre los terminales A y B y medir la tensión generada entre los terminales C y D, la resistencia de hoja promedio se obtiene de:

$$R_S = \frac{R_{AB,CD} + R_{BD,AC} + R_{DC,BA} + R_{CA,DB}}{4} f(Q) \quad (2.16)$$

$$Q = \frac{R_{AB,CD} + R_{DC,BA}}{R_{BD,AC} + R_{CA,DB}} \quad (2.17)$$

donde $f(Q)$ es el denominado factor geométrico de van der Pauw, que compensa la posible asimetría de la muestra. $f(Q)$ se obtiene mediante una ecuación trascendente sin solución analítica, por lo que generalmente se calcula de forma gráfica (ver figura 2.33):

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh} \left(\frac{e^{\frac{\ln 2}{f}}}{2} \right) \quad (2.18)$$

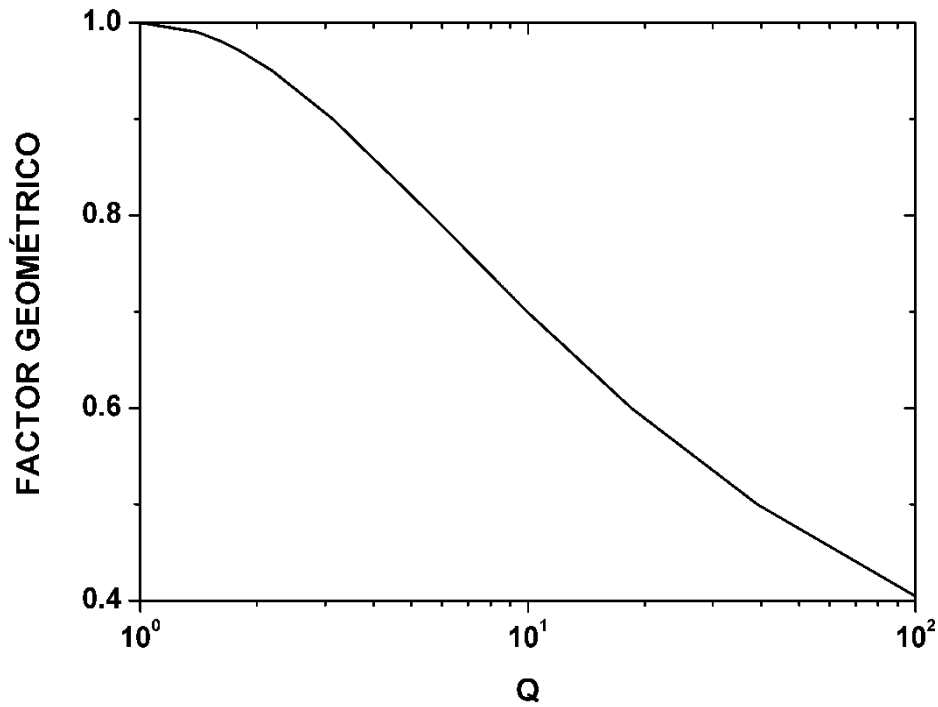


Figura 2.33 Factor geométrico de van der Pauw en función de la relación entre las resistencias en distintas configuraciones giradas.

En general, cuando la muestra es aproximadamente cuadrada y los contactos son buenos, el factor geométrico es prácticamente igual a la unidad. Para la caracterización del efecto Hall también es aconsejable medir en todas las configuraciones giradas posibles,

cambiando el sentido de la corriente introducida y además cambiando el sentido del campo magnético, con lo que habría en total 16 configuraciones distintas y el resultado sería el promedio de todas.

Para una muestra aproximadamente cuadrada y con contactos de baja resistencia, las diferentes medidas de todas las configuraciones serán aproximadamente iguales. Por el contrario, si la muestra no es cuadrada o si los contactos tienen una resistencia alta, las diferentes configuraciones proporcionarán medidas muy diferentes. Por lo tanto, para una muestra cuadrada, la comparación entre las diferentes medidas puede dar información acerca de la calidad de los contactos realizados.

Aunque la técnica de van der Pauw minimice los efectos de malos contactos y de las resistencias de los hilos, existen errores en la medida asociados a la no idealidad de la configuración. La caracterización de una muestra no homogénea puede producir resultados completamente erróneos [46]. Por otro lado, el error en la medida aumenta conforme los contactos se hacen relativamente más grandes en comparación con el tamaño de la muestra [47], y también cuando las dimensiones de la muestra son comparables con su espesor [48]. Por otro lado, también habrá un cierto error cuando los contactos no estén colocados en la periferia de la muestra [49].

2.3.2 MEDIDAS IV TRANSVERSALES

En una célula solar de banda intermedia básica se forman 2 uniones diferentes, una entre un semiconductor tipo p y el semiconductor con banda intermedia, y la otra entre el semiconductor con banda intermedia y un semiconductor tipo n. Es por tanto fundamental caracterizar ambas uniones para analizar el funcionamiento de la célula completa. Una herramienta básica para este cometido es la caracterización mediante medidas transversales corriente-tensión. Para ello se contactan ambas partes de la unión y se estudia la variación de la corriente en función de la tensión entre los contactos.

Uno de los principales problemas de esta técnica es la obtención de contactos óhmicos a ambos lados de la unión. Al contrario que en la configuración de van der Pauw, este método es bastante sensible a posibles contactos con una característica no lineal. Dado que lo que se pretende analizar es precisamente la característica no lineal de una unión, un contacto rectificador podría invalidar la medida. Este problema es especialmente importante en sustratos de bajo dopado, donde es más difícil realizar buenos contactos. Además, no es recomendable realizar aleados para disminuir la resistencia de los contactos, debido a que se podría modificar las propiedades del material con banda intermedia.

Las medidas IV transversales se aplicaron a la caracterización de sustratos de Si tipo n de bajo dopado con una implantación superficial de Ti y posteriormente un recocido con PLM. Para obtener un contacto óhmico en el sustrato, antes de la implantación de Ti se realizó una implantación de P a 80 keV con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y un RTA a 900° durante 20 segundos. Esta es una receta típica para obtener una capa superficial tipo n+, en la que un contacto óhmico se obtiene únicamente evaporando una capa de aluminio, sin necesidad de aleados posteriores debido a la alta concentración de portadores. Realizando este proceso previamente al de la implantación de Ti y el recocido con láser pulsado se asegura un buen contacto en el sustrato sin modificar el material de interés, es decir, Si implantado con Ti. Por último, como se verá en capítulos posteriores, la implantación de Ti en altas dosis y el recocido con láser pulsado aseguran la formación de un contacto óhmico sin más que evaporar una capa de aluminio, no necesitando tratamientos térmicos posteriores.

Otra de las fuentes de error en esta configuración es la aparición de corrientes superficiales. La idea fundamental es que todas las líneas de corriente del contacto realizado en la capa implantada con Ti sean perpendiculares, para caracterizar la interfaz entre los dos materiales. Sin embargo, dado que la superficie de la muestra puede contener una gran cantidad de estados, podrían existir caminos de corriente de baja resistividad por dicha superficie. En particular, los bordes de la muestras son zonas muy dañadas y con una gran cantidad de estados. Para reducir el efecto de las corrientes superficiales, alrededor del contacto en la capa implantada con Ti se evapora un contacto con forma de anillo que rodea completamente al contacto principal. Este segundo contacto es el denominado anillo de guarda. Si el anillo de guarda se polariza al mismo potencial que el contacto principal, prácticamente se eliminan las corrientes superficiales procedentes del contacto principal. Las corrientes superficiales procedentes del anillo de guarda existirán, pero no influirán en la caracterización.

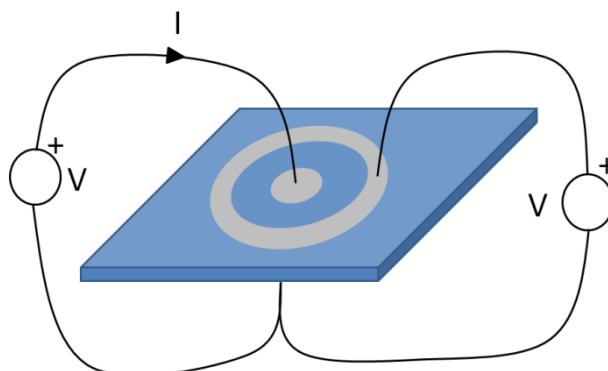


Figura 2.34 Configuración de medidas IV transversales con anillo de guarda.

2.3.3 ESTACIÓN DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Para la realización de medidas eléctricas con la configuración de van der Pauw y medidas IV transversales, se instaló y se puso en funcionamiento una estación de medidas. La estación de caracterización eléctrica está compuesta por un conjunto de equipos situados en el propio laboratorio del departamento. Usando estos equipos es posible realizar todo tipo de medidas eléctricas: caracterización I-V, C-V, medidas a temperatura ambiente o variable (7 – 500 K), etc. La versatilidad de esta estación ha ido ampliándose a lo largo de los años con la adquisición de nuevos equipos.

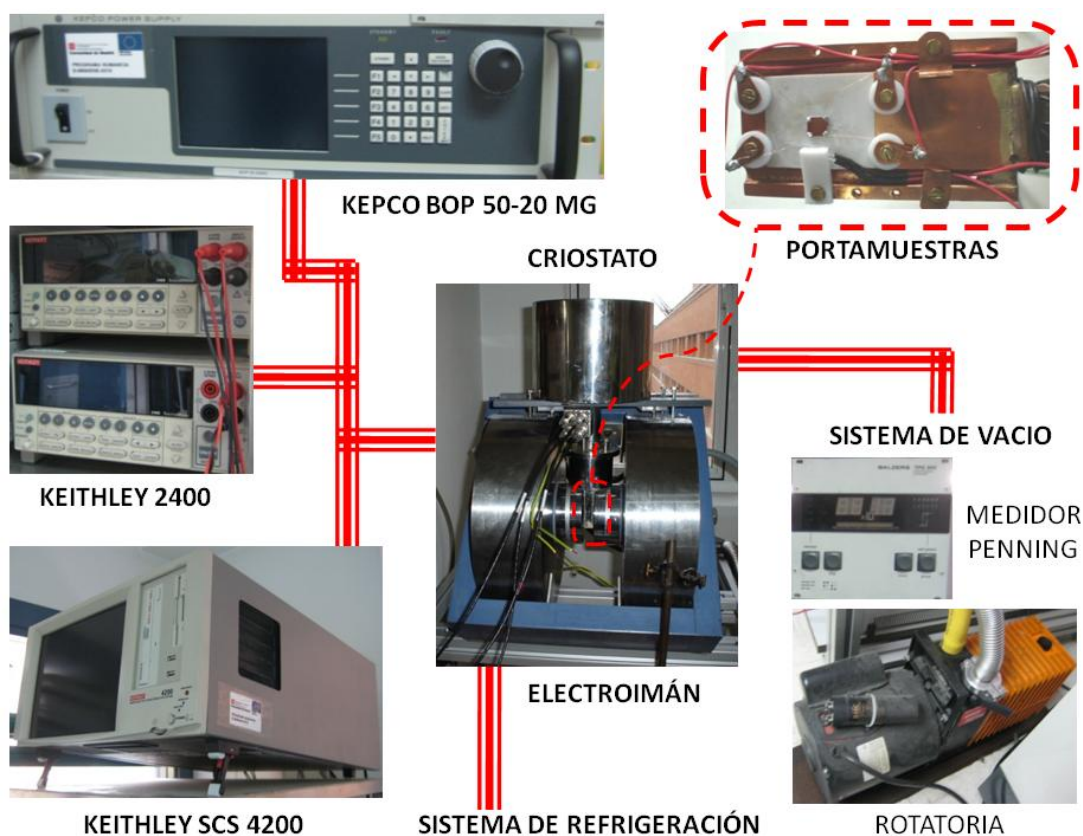


Figura 2.35 Esquema simplificado de la estación de caracterización eléctrica.

En concreto, los equipos utilizados para la realización de esta tesis han sido (ver figura 2.35):

- Sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200. Este equipo es el centro del sistema, ya que es capaz de controlar a otros equipos, y dispone de un software de adquisición de datos y análisis de los mismos. El 4200 es capaz de controlar de forma sencilla a otros equipos Keithley, y mediante la programación C de drivers, a equipos de cualquier fabricante mediante bus GPIB, USB e incluso RS-232. El 4200 dispone además de 4 unidades SMU (Source and Measure Unit), que han sido utilizadas como fuentes de corriente y medidores de tensión para la configuración de van der Pauw.
- Criostato de fabricación propia. Este criostato es capaz de reducir la temperatura del portamuestras hasta unos 90 K. Básicamente es un dewar en el que se deposita

manualmente una carga de nitrógeno mientras se monitoriza la temperatura en el portamuestras. La temperatura se mide mediante una resistencia PT100 colocada junto a la muestra, con una configuración de 4 hilos. La cámara donde está situado el portamuestras está aislada del exterior. Una vez se ha alcanzado la temperatura deseada, se reduce el paso de nitrógeno líquido y la temperatura comienza a subir lentamente. Las medidas se realizan de forma dinámica mientras la temperatura en el portamuestras va incrementándose. Mediante el control del flujo de nitrógeno líquido se puede hacer que la temperatura suba de forma tan lenta que el error en la medida en la configuración de van der Pauw sea despreciable.

- Fuente de corriente Heinzinger LNG 32-6, con una tensión máxima de 32 V y una corriente máxima de 6 A. Se controla manualmente y lo que hace es alimentar un calefactor instalado en el criostato de fabricación propia, que incrementa la temperatura por efecto Joule.
- 2 equipos Keithley 2400. Estos equipos son similares a las SMUs instaladas en el 4200. Pueden usarse como fuentes de tensión o de corriente y como medidores de tensión y de corriente. En este sistema se usan para medir la resistencia de la PT100 y con ello caracterizar la temperatura de la muestra. Los drivers para estos equipos tuvieron que ser reprogramados, pues los proporcionados por el fabricante no funcionaban adecuadamente.
- Criostato Janis CSC-450ST modificado para adaptarse a nuestras especificaciones, junto con controlador LakeShore 331S. Con este equipo se puede cubrir todo el rango 7 – 500 K. Este criostato funciona con un ciclo cerrado de Helio líquido. Usando el controlador de temperatura se pueden realizar mediciones estáticas a la temperatura deseada. La temperatura la mide de con un diodo de GaAlAs instalado por el fabricante.
- Sistema de vacío. Una bomba rotatoria hace vacío en la cámara del portamuestras para que cuando la temperatura descienda, el vapor de agua presente en la atmósfera no se congele sobre la muestra. No es necesario un alto vacío por lo que una rotatoria (vacío último en torno a 10^{-3} mbar) es suficiente. La medida de la presión en la cámara del portamuestras se realiza mediante un medidor Penning.
- Electroimán ALPHA 7500 Water, de Scientific Laboratories Inc., refrigerado por agua y con una densidad de flujo magnético máximo de alrededor de 1 T.
- Fuente de corriente bipolar KEPCO BOP 50–20 MG. Esta fuente de corriente de alta potencia alimenta el electroimán, y debido a su carácter bipolar es capaz de pasar de corrientes y tensiones positivas a corrientes y tensiones negativas de forma automática, lo cual facilita el cambio del sentido del flujo del campo magnético en la configuración de van der Pauw. Los drivers de esta fuente tuvieron que ser programados para poder controlarla desde el sistema 4200.

- Sistema de refrigeración por agua. Se utiliza para refrigerar el electroimán y los compresores del criostato Janis.

REFERENCIAS

- [1] S. Wolf y R. N. Tauber, “*Silicon processing for the VLSI era. Volume 1 – Process technology*”, Lattice Press, Sunset Beach (California), 1987.
- [2] S. Wolf, “*Microchip manufacturing*”, Lattice Press, Sunset Beach (California), 2004.
- [3] J. F. Ziegler, J. P. Biersack y M. D. Ziegler, “*SRIM, the stopping and range of ions in matter*”, SRIM Co., Chester (Maryland), 2008.
- [4] D. G. Ashworth, R. Oven y B. Mundin, “*Representation of ion implantation profiles by Pearson frequency distribution curves*”, *Journal of Physics D: Applied Physics* **23**, 870 – 76 (1990).
- [5] B. R. Appleton, C. W. White, B. C. Larson, S. R. Wilson y J. Narayan, “*Láser processing of ion implanted silicon*”, *IEEE Transactions on Nuclear Science* **26**, 1686 – 92 (1979).
- [6] C. W. White, S. R. Wilson, B. R. Appleton y F. W. Young Jr., “*Supersaturated substitutional alloys formed by ion implantation and pulsed láser annealing of group-III and group-V dopants in silicon*”, *Journal of Applied Physics* **51**, 738 – 49 (1980).
- [7] J. Narayan, O. W. Holland, C. W. White y R. T. Young, “*Excimer láser annealing of ion-implanted silicon*”, *Journal of Applied Physics* **55**, 1125 – 30 (1984).
- [8] C. W. White, J. Narayan y R. T. Young, “*Láser annealing of ion-implanted semiconductors*”, *Science* **204**, 461 – 8 (1979).
- [9] G. J. Galvin, M. O. Thompson, J. W. Mayer, R. B. Hammond, N. Paulter y P. S. Peercy, “*Measurement of the velocity of the crystal-liquid interface in pulsed láser annealing of Si*”, *Physical Review Letters* **48**, 33 – 6 (1982).
- [10] M. Tabbal, T. Kim, J. M. Warrender, M. J. Aziz, B. L. Cardozo y R. S. Goldman, “*Formation of single crystal sulfur supersaturated silicon based junctions by pulsed láser melting*”, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **25**, 1847 – 52 (2007).
- [11] R. T. Young, R. F. Wood, J. Narayan, C. W. White y W. H. Christie, “*Pulsed láser techniques for solar cell processing*”, *IEEE Transactions on Electron Devices* **27**, 807 – 15 (1980).
- [12] J. Narayan, C. W. White, M. J. Aziz, B. Stritzker y A. Walthuis, “*Pulsed excimer (KrF) láser melting of amorphous and crystalline silicon layers*”, *Journal of Applied Physics* **57**, 564 – 7 (1985).
- [13] C.-C. Kuo, “*Observation of explosive crystallization during excimer láser annealing using in-situ time resolved optical reflection and transmission measurements*”, *Journal of Materials Processing Technology* **209**, 2978 – 85 (2009).
- [14] D. E. Aspnes y A. A. Studna, “*Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV*”, *Physical Review B* **27**, 985 – 1009 (1983).
- [15] B. J. Garcia, J. Martinez y J. Piqueras, “*Láser melting of GaAs covered with thin metal layers*”, *Applied Physics A* **51**, 437 – 45 (1990).
- [16] E. V. Monakhov, B. G. Svensson, M. K. Linnarsson, A. La Magna, M. Italia, V. Privitera, G. Fortunato, M. Cuscunà y L. Mariucci, “*Boron distribution in silicon after excimer láser annealing with multiple pulses*”, *Materials Science and Engineering B* **124 – 125**, 228 – 31 (2005).
- [17] T. G. Kim, J. M. Warrender y M. J. Aziz, “*Strong sub-band-gap infrared absorption in silicon supersaturated with sulfur*”, *Applied Physics Letters* **88**, 241902.1-3 (2006).
- [18] Y. Takamura, S. H. Jain, P. B. Griffin y J. D. Plummer, “*Thermal stability of dopants in láser annealed silicon*”, *Journal of Applied Physics* **92**, 230 – 4 (2002).
- [19] H. C. Card, “*Thermally-induced changes in barrier heights of aluminum contacts to p-type and n-type silicon*”. *Solid State Communications* **16**, 87 – 9 (1975).
- [20] S. Wolf, “*Microchip manufacturing*”, Lattice Press, Sunset Beach (California), 2004.

- [21] Y. C. Kao y O. Eknayan, “*Electron and hole carrier mobilities for liquid phase epitaxially grown GaP in the temperature range 200-550 K*”, *Journal of Applied Physics* **54**, 2468 – 71 (1982).
- [22] A. G. Milnes, “*Deep impurities in semiconductors*”, John Wiley & Sons, New York, 1973.
- [23] S. T. Pantelides, “*Deep centers in semiconductors: A state-of-the-art approach*”, Gordon and Breach Science Publishers, Suiza, 1992.
- [24] A. A. Aivazov, A. L. Giorgadze, A. E. Zemko, V. K. Prokofeva, A. R. Salmanov y F. R. Khashimov, “*Energy-levels in silicon doped with titanium during floating-zone melting*”, *Inorganic Materials* **24**, 1 – 4 (1988).
- [25] J. Narayan, O. W. Holland, C. W. White y R. T. Young, “*Excimer láser annealing of ion-implanted silicon*”, *Journal of Applied Physics* **55**, 1125 – 30 (1984).
- [26] J. Narayan, C. W. White, M. J. Aziz, B. Stritzker y A. Walthuis, “*Pulsed excimer (KrF) láser melting of amorphous and crystalline silicon layers*”, *Journal of Applied Physics* **57**, 564 – 7 (1985).
- [27] A. Luque, A. Martí, E. Antolín y C. Tablero, “*Intermediate bands versus levels in non-radiative recombination*”, *Physica B* **382**, 320 – 7 (2006).
- [28] A. Luque y A. Martí, “*Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels*”, *Physical Review Letters* **78**, 5014 – 7 (1997).
- [29] T. Sarnet, G. Kerrien, N. Yaakoubi, A. Bosseboeuf, E. Dufour-Gergam, D. Débarre, J. Boulmer, K. Kakushima, C. Laviron, M. Hernandez, J. Venturini y T. Bourouina, “*Láser doping for microelectronics and microtechnology*”, *Applied Surface Science* **247**, 537 – 44 (2005).
- [30] T. Stark, L. Gutowski, M. Herden, H. Grünleitner, S. Köhler, M. Hundhausen y L. Ley, “*Ti-silicide formation during isochronal annealing followed by in situ ellipsometry*”, *Microelectronic Engineering* **55**, 101 – 7 (2001).
- [31] B. D. Cullity y S. R. Stock, “*Elements of X-ray diffraction*”, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey (Estados Unidos), pp. 95 – 6 (2001).
- [32] W. C. Marra, P. Eisenberger y A. Y. Cho, “*X-ray total-external-reflection-Bragg diffraction: A structural study of the GaAs-Al interface*”, *Journal of Applied Physics* **50**, 6927 – 33 (1979).
- [33] Benninghoven, F. G. Rüdenauer and H. W. Werner, “*Secondary Ion Mass Spectroscopy: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, and Trends*”, Wiley, New York, 1987.
- [34] Evans Analytical Group, “*SIMS Detection Limits of Selected Elements in Si and SiO₂ Under Normal Depth Profiling Conditions*”, *Application Note* **339** v. 4.0, 2007.
- [35] W. E. Stephens, “*A pulsed mass spectrometer with time dispersion*”, *Physical Review* **69**, 691 (1946).
- [36] H. Liebl, “*Secondary-ion mass-spectrometry and its use in depth profiling*”, *Journal of Vacuum Science and Technology* **12**, 385 – 91 (1975).
- [37] J. M. Walls, “*Methods of surface analysis. Techniques and applications*”, (University Press, Cambridge).
- [38] C. V. Raman y K. S. Krishnan, *Nature* **121**, 501 (1928).
- [39] P. Y. Yu y M Cardona, “*Fundamental of semiconductors: Physics and materials properties*”, Springer, Berlin (Alemania) (1996).
- [40] D. B. Williams y B. C. Carter, “*Transmission electron microscopy. I, Basics*”, Plenum, New York (1996).
- [41] D. B. Williams y B. C. Carter, “*Transmission electron microscopy. II, Diffraction*”, Plenum, New York (1996).
- [42] L. J. van der Pauw, “*A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discsc of arbitrary shape*”, *Phillips Research Reports* **13**, 1 – 9 (1958).
- [43] T. E. Jenkins, “*Semiconductor science: growth and characterization techniques*”, Prentice Hall, London (1995).
- [44] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, R. L. Jones y R. J. Molnar, “*Defect donor and acceptor in GaN*”, *Physical Review Letters* **79**, 2273 – 2276 (1997).
- [45] L. J. van der Pauw, “*A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*”, *Phillips Technical Review* **26**, 220 – 4 (1958).

- [46] T. Ohgaki, N. Ohashi, S. Sugimura, H. Ryoken, I. Sakaguchi, Y. Adachi y H. Haneda, “Positive Hall coefficients obtained from contact misplacement on evident n-type ZnO films and crystals”, *Journal of Materials Research* **23**, 2293 – 5 (2008).
- [47] W. Versnel, “Analysis of symmetrical van der Pauw structures with finite contacts”, *Solid-State Electronics* **21**, 1261 – 8 (1978).
- [48] X. Huang, C. Gao, Y. Han, M. Li, C. He, A. Hao, D. Zhang, C. Yu, G. Zou y Y. Ma, “Finite element analysis of resistivity measurement with van der Pauw method in a diamond anvil cell”, *Applied Physics Letters* **90**, 242102.1 – 3 (2007).
- [49] J. D. Weiss, R. J. Kaplar y K. E. Kambour, “A derivation of the van der Pauw formula from electrostatics”, *Solid-State Electronics* **51**, 91 – 8 (2008).

PARTE I: Silicio

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

3.1 INTRODUCCIÓN

En la caracterización estructural se analizarán principalmente los siguientes aspectos de las muestras de Si implantadas con Ti en altas dosis y recocidas con PLM:

- Concentración volumétrica de Ti. El objetivo es superar el límite de Mott.
- Analizar la calidad de la red cristalina en la capa implantada.
- Estudiar la posición de las impurezas de Ti dentro de la red de Si.
- Caracterizar el espesor de las distintas láminas, y en general estudiar el perfil de impurezas tras el recocido.
- Estudiar la formación de fases distintas a la del Si (111) original.

El análisis comenzará por las técnicas no destructivas para continuar con las técnicas de caracterización destructivas.

3.2 ESPECTROSCOPIA DE RETRODISPERSIÓN DE IONES

Mediante la técnica RBS se pretendía estudiar la posición, intersticial o sustitucional, de los átomos de Ti dentro de la red de Si una vez recuperada la estructura cristalina. Además, se realizaron estimaciones sobre los perfiles de implantación de Ti, extrayendo los espesores de las capas y la concentración media de impurezas. Hay que comentar que esta técnica no es especialmente fiable en la estimación de los perfiles de concentración implantados en láminas muy delgadas, por lo que los resultados obtenidos fueron contrastados con los resultados de otras técnicas. Por último, mediante RBS también se analizó la calidad cristalina de las láminas.

Para constatar el potencial de la técnica de recocido PLM, se analizó una muestra de Si virgen recocida, usando una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Para esa densidad de energía es previsible que se funda una capa superficial de alrededor de 25 nm [1]. En la figura 3.1 se pueden apreciar los espectros en configuración channeling de una muestra de Si virgen de referencia y otra recocida. El resultado es que la muestra recocida tiene una cristalinidad igual o incluso mejor que el sustrato original, ya que la cantidad de iones descanalizados son menores. El pico de superficie tiene la misma altura que en el Si virgen, y la cola es incluso más baja.

Aunque la diferencia entre los dos espectros es mínima y las dos muestras tienen buena calidad cristalina, dicha diferencia puede deberse a una inhomogeneidad en la calidad

estructural del lote de obleas, teniendo la muestra recocida una concentración algo inferior de defectos o una concentración de impurezas más baja antes del PLM, y por lo tanto una estructura cristalina algo mejor. También es posible que el recocido PLM haya eliminado cierta cantidad de defectos estructurales en el sustrato original, dando como resultado una capa epitaxial de más calidad [2].

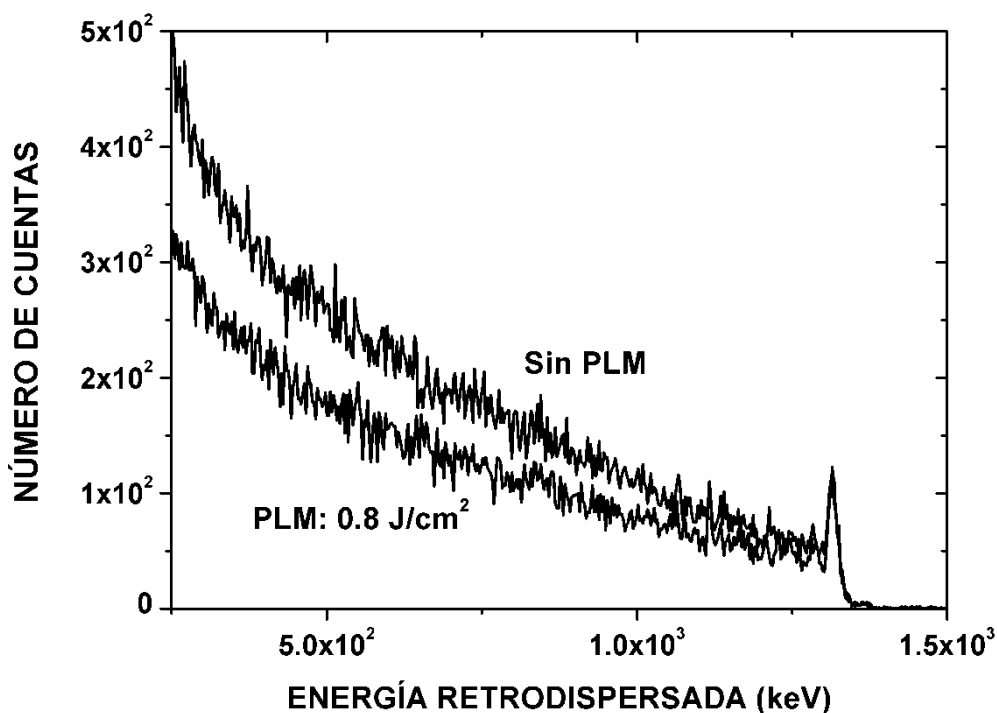


Figura 3.1 Espectros RBS en configuración channeling de una muestra de Si de referencia y de una muestra de Si recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 sin implantación previa.

Sin embargo, el verdadero interés de la técnica de recocido PLM es la recuperación de la estructura cristalina tras un proceso de implantación iónica, en este caso la implantación de Ti en Si con alta dosis. En la figura 3.2 se pueden ver los espectros de una muestra de referencia de Si virgen, tanto en modo channeling como en modo random. Además, se muestran los espectros channeling de 3 muestras con tratamientos diferentes: la primera tiene una implantación con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y un recocido con una densidad de energía de 0.2 J/cm^2 , la segunda es exactamente igual a la primera pero con un recocido de 0.8 J/cm^2 y la última tiene una implantación con una dosis de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ y un recocido con 0.8 J/cm^2 .

El espectro de la señal del Si se sitúa por debajo de 1400 keV , mientras que el espectro de la señal del Ti está situado en torno a 1650 keV . Como se aprecia, el espectro de la señal del Ti es mucho más intenso para la muestra de mayor dosis, siendo casi inapreciable en esta escala el pico de la dosis de 10^{15} cm^{-2} . Los espectros correspondientes a la señal del Ti para las muestras implantadas con una dosis de 10^{15} cm^{-2} se muestran en el inset de la misma figura.

Lo primero que llama la atención es que la muestra implantada con la dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocido de 0.8 J/cm^2 tiene un espectro channeling con una cola solo ligeramente superior al del sustrato de referencia, indicando una recuperación cristalina casi perfecta. Esta diferencia con el espectro de referencia bien pudiera deberse a tensión introducida en la red por los átomos de Ti, aunque también es probable que no se haya conseguido recuperar la red cristalina completamente.

Por otro lado, el espectro de la muestra con la implantación de 10^{15} cm^{-2} pero con un recocido a baja densidad de energía (0.2 J/cm^2) refleja una estructura dañada en superficie, y a la vista de la altura del pico a 1300 keV probablemente exista una capa amorfa superficial. Esta capa amorfa habría sido generada por la implantación, y dado que 0.2 J/cm^2 es una densidad de energía muy baja, probablemente no supere el límite para conseguir fundir la superficie del Si [1]. No obstante, se puede concluir que incluso con una implantación de alta dosis de Ti, 10^{15} cm^{-2} , el método de recocido PLM consigue recuperar la red si se utiliza la densidad de energía adecuada.

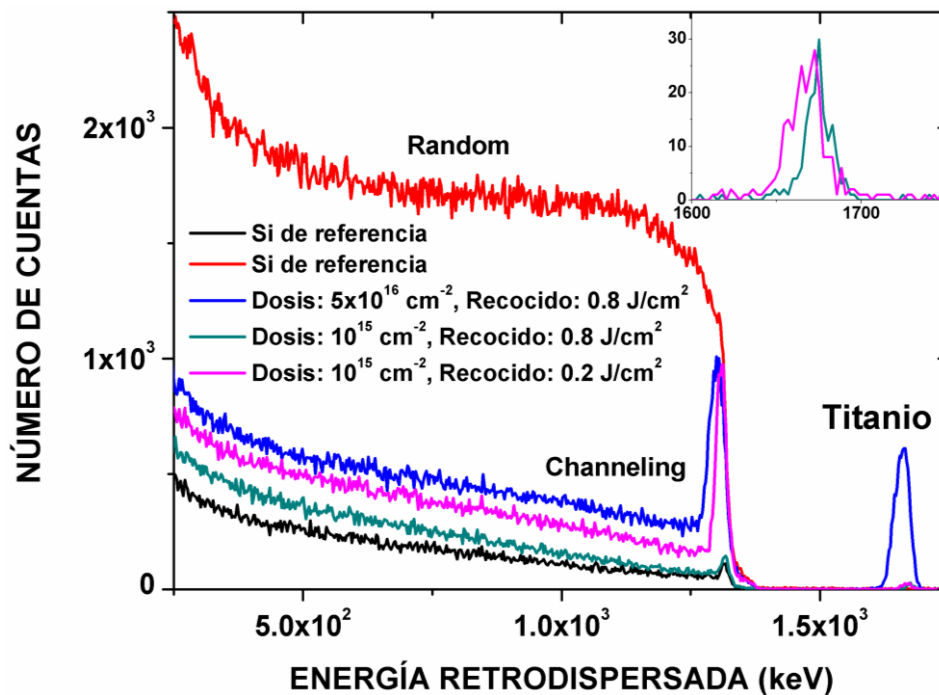


Figura 3.2 Espectros RBS en configuración channeling de muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10^{15} y $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso con densidades de energía de 0.2 y 0.8 J/cm^2 . Se incluyen los espectros en configuración channeling y random de una muestra de referencia.

Por último, el espectro de la muestra implantada con $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ y recocida con 0.8 J/cm^2 muestra también una estructura muy dañada en superficie. Es posible que en este caso la densidad de energía usada no haya sido suficiente para fundir toda la capa amorfizada en la implantación y por lo tanto la capa haya solidificado con una estructura policristalina. En ese caso, habría que aumentar la densidad de energía del recocido para poder fundir toda la capa

dañada. Otra posibilidad es que incluso habiendo fundido toda la capa amorfizada, la cantidad de Ti presente sea tal que no permita una recristalización coherente con el sustrato. En cualquier caso parece ser que para la dosis más alta ($5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) no ha sido posible obtener una estructura cristalina tras el proceso de recocido.

Otra forma de estudiar la calidad cristalina de las muestras tras el recocido es mediante el análisis de los iones retrodispersados en una dirección de canalización [3]. En la figura 3.3 puede verse un espectro resultado de variar la inclinación (tilt) del haz principal alrededor de la dirección de canalización (111) para varias muestras procesadas en condiciones diferentes. Se observa que conforme aumenta la densidad de energía de recocido, el mínimo de la señal disminuye. Dicho mínimo determina la dirección de canalización y su magnitud la calidad cristalina de la red. En el inset de la misma figura se muestran los valores de la señal en la dirección de canalización (111) para una serie de muestras implantadas con una dosis de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas progresivamente con una densidad de energía mayor: 1 pulso a 0.2 J/cm^2 , 2 pulsos a 0.2 J/cm^2 , 1 pulso a 0.6 J/cm^2 , 2 pulsos a 0.6 J/cm^2 . La última señal es la de una muestra cristalina de referencia. Según la referencia [1], un recocido con un láser de KrF sobre Si amorfo a una densidad de energía de 0.2 J/cm^2 está justo en el límite en el que se consigue fundir una capa superficial. Parece ser que aunque una densidad de energía de 0.2 J/cm^2 no consiga fundir una capa superficial, si que mejora ligeramente la calidad cristalina, probablemente por un efecto puramente térmico.

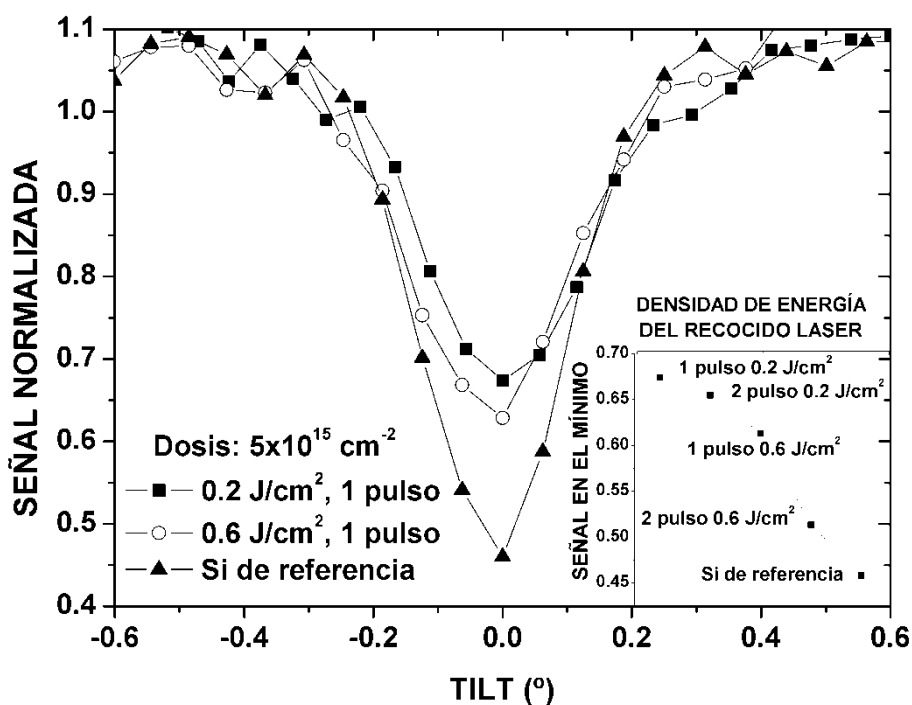


Figura 3.3 Señal de retrodispersión normalizada en función de la inclinación alrededor de una dirección de canalización de una serie de muestras de Si implantadas con Ti con una dosis de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con 1 o 2 pulsos con una densidad de energía de 0.2 o de 0.6 J/cm^2 .

El proceso de recocido PLM consigue fundir una capa superficial, y en la solidificación, debido a la segregación producida por la diferencia entre la solubilidad sólida y la solubilidad líquida del Ti en Si, se produce el llamado efecto “quitanieves” (snowplow). Este efecto hace que las impurezas implantadas sean empujadas bruscamente hacia la superficie [4]. Ese efecto puede verse en la figura 3.4.b, donde se representan las señales correspondientes a 4 muestras, dos de ellas implantadas con 10^{15} cm^{-2} y recocidas con 0.2 y 0.8 J/cm^2 , y otras dos implantadas con $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con 0.2 y 0.6 J/cm^2 . En la señal del Ti de las muestras recocidas con 0.8 y 0.6 J/cm^2 se observa un desplazamiento hacia altas energías, y por lo tanto hacia la superficie, con respecto a las señales de las muestras recocidas con 0.2 J/cm^2 , que puede ser indicativo de este efecto quitanieves. En la muestra de mayor dosis, se ve incluso que el máximo de la señal es algo mayor para el recocido de 0.6 J/cm^2 que para el de 0.2 J/cm^2 , que podría ser debido a una acumulación de las impurezas empujadas hacia la superficie, lo cual incrementaría la concentración de las mismas. Por otro lado, en las energías correspondientes al Si (1300 keV) puede verse como los picos superficiales son más estrechos y menos intensos para las muestras recocidas 0.6 y 0.8 J/cm^2 . Esto es lógico ya que a mayores energías la recuperación de la estructura cristalina es mejor, lo cual daría señales menos intensas para el Si en superficie.

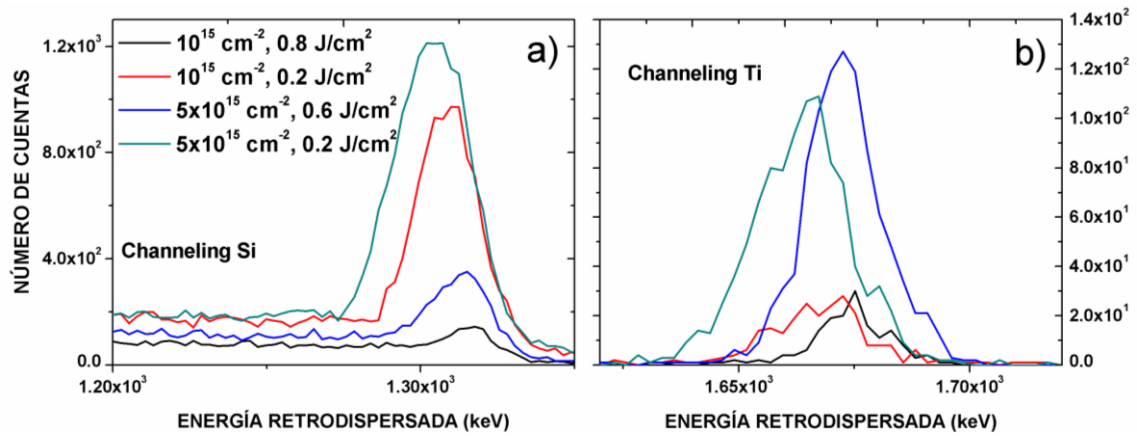


Figura 3.4 Espectros RBS en configuración channeling de muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10^{15} y $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso con densidades de energía de 0.2, 0.6 y 0.8 J/cm^2 . **a)** Rango correspondiente a la superficie del Si. **b)** Rango correspondiente a la implantación de Ti.

Para analizar la posición de las impurezas de Ti justo después del recocido PLM, ya sea sustitucional o intersticial, se han comparado los espectros en las configuraciones channeling y random. Teóricamente, la contribución de los átomos de Ti que estén en posiciones sustitucionales a la señal en configuración channeling, será despreciable en comparación con la contribución de los átomos en posiciones intersticiales. En la configuración random, átomos sustitucionales e intersticiales contribuirán por igual a la señal.

En la figura 3.5 se presentan los espectros de dos muestras recocidas con 0.8 J/cm^2 , uno para una dosis de 10^{15} cm^{-2} y otro para una dosis de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. En ambos casos los espectros de channeling y de random son casi coincidentes, salvo por unas pequeñas diferencias que entran dentro del error de la medida. Estas diferencias son más apreciables en la muestra de menor dosis, ya que su señal es menor. La conclusión más inmediata es que si la señal proveniente de las impurezas de Ti es igual de intensa en el modo random y en modo channeling, es que las impurezas están mayoritariamente situadas en posiciones intersticiales tras el recocido. Se podría pensar que dado que la muestra de dosis $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ no ha recuperado completamente la estructura cristalina (ver figura 3.2), es lógico que las impurezas de Ti aparezcan como intersticiales, pero la muestra de baja dosis sí que tiene una estructura cristalina casi perfecta, y en general, la coincidencia entre los espectros de channeling y random se da para todas las muestras analizadas, independientemente de la calidad cristalina resultante tras el recocido.

Según la referencia [5], una situación intersticial de los átomos de Ti en la red de Si daría origen a una banda intermedia si la concentración de impurezas fuera lo suficientemente alta, como en el caso de las muestras analizadas en esta tesis. Este es por tanto un resultado positivo que apoya la idoneidad del Si implantado con Ti como material de banda intermedia.

Por otro lado, y para confirmar el anterior resultado, en el análisis se buscó una posible dirección de canalización en la señal del Ti, que pudiera concluir la existencia de una subred de Ti mezclada con la red de Si, o incluso la aparición de un siliciuro de Ti cristalino tras el recocido PLM. No se encontró una dirección de canalización asociada al Ti, lo cual reafirma la conclusión de que la mayor parte de los átomos de Ti están en posiciones intersticiales, y además elimina la posibilidad de formación de un siliciuro de Ti cristalino.

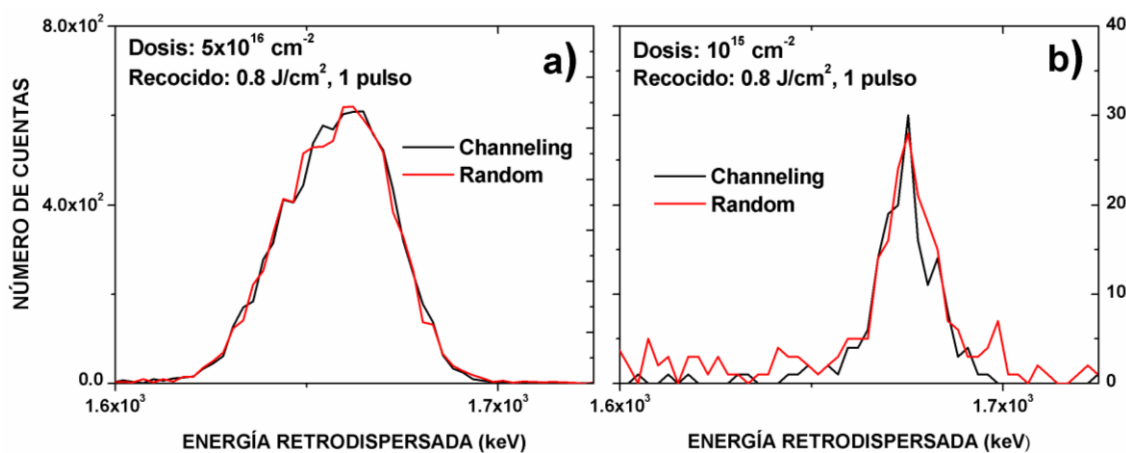


Figura 3.5 Espectros RBS en configuración channeling y random de muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10^{15} y $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Los espectros están centrados en torno al pico correspondiente al Ti.

Para acabar con el análisis, se realizaron simulaciones con el software SIMNRA, obteniendo estimaciones de las propiedades de las capas formadas tras los procesos de implantación y recocido PLM. Para las capas implantadas con una dosis de 10^{15} cm^{-2} se estimó un espesor de alrededor de 20 nm, las implantadas con $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ en torno a 45 nm y las capas implantadas con $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ aproximadamente 75 nm. Estas estimaciones son orientativas, ya que la técnica de RBS no es especialmente fiable a la hora de estimar espesores de láminas muy delgadas en las que la concentración de impurezas varía. Para las simulaciones en SIMNRA se han usado en general un perfil simple con una o dos capas de concentración constante. Para simular un perfil con una variación tipo gaussiana, como es el perfil resultante de una implantación iónica, se debería haber usado una simulación mucho más complicada, con un número alto de capas. Esto se obvió debido a que las técnicas de ToF-SIMS o TEM proporcionarán una estimación fiable de los espesores y de las concentraciones de las láminas.

Por otro lado, el efecto quitanieves comentado tiende a expulsar impurezas fuera del sustrato [6], y esto se nota sobre todo en implantaciones superficiales. El peor caso se daría para los recocidos con una alta densidad de energía. En las muestras recocidas con 0.8 J/cm^2 se estima, mediante las simulaciones en SIMNRA, una pérdida de Ti por superficie de entre el 14% y el 23%, dependiendo de la energía de implantación y de la dosis implantada.

3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para seguir profundizando en el análisis estructural de las muestras de Si implantado con Ti en altas dosis y recocido con PLM, la espectroscopia Raman puede proporcionar información muy valiosa acerca del grado de recuperación de la estructura cristalina tras el recocido, así como de la formación de nuevas fases en la capa implantada, como por ejemplo siliciuros. Se ha analizado una serie de muestras implantadas a 25 keV con dosis de 10^{15} , 5×10^{15} , 10^{16} y $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso a densidad de energía variable: 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 J/cm^2 .

Como se vio en la figura 2.27, modo de vibración principal del Si se encuentra en torno a 521 cm^{-1} , por lo que el primer análisis se hará alrededor de ese número de onda. En la figura 3.6 se presenta dicho análisis para todas las muestras caracterizadas. La tendencia general encontrada es que a medida que la dosis crece, la intensidad del pico a 521 cm^{-1} decrece, lo cual significa que la calidad cristalina de la muestra es peor. Por otro lado, a medida que la densidad de energía del recocido crece, la intensidad del pico a 521 cm^{-1} crece, indicando que la muestra recupera mejor la estructura cristalina.

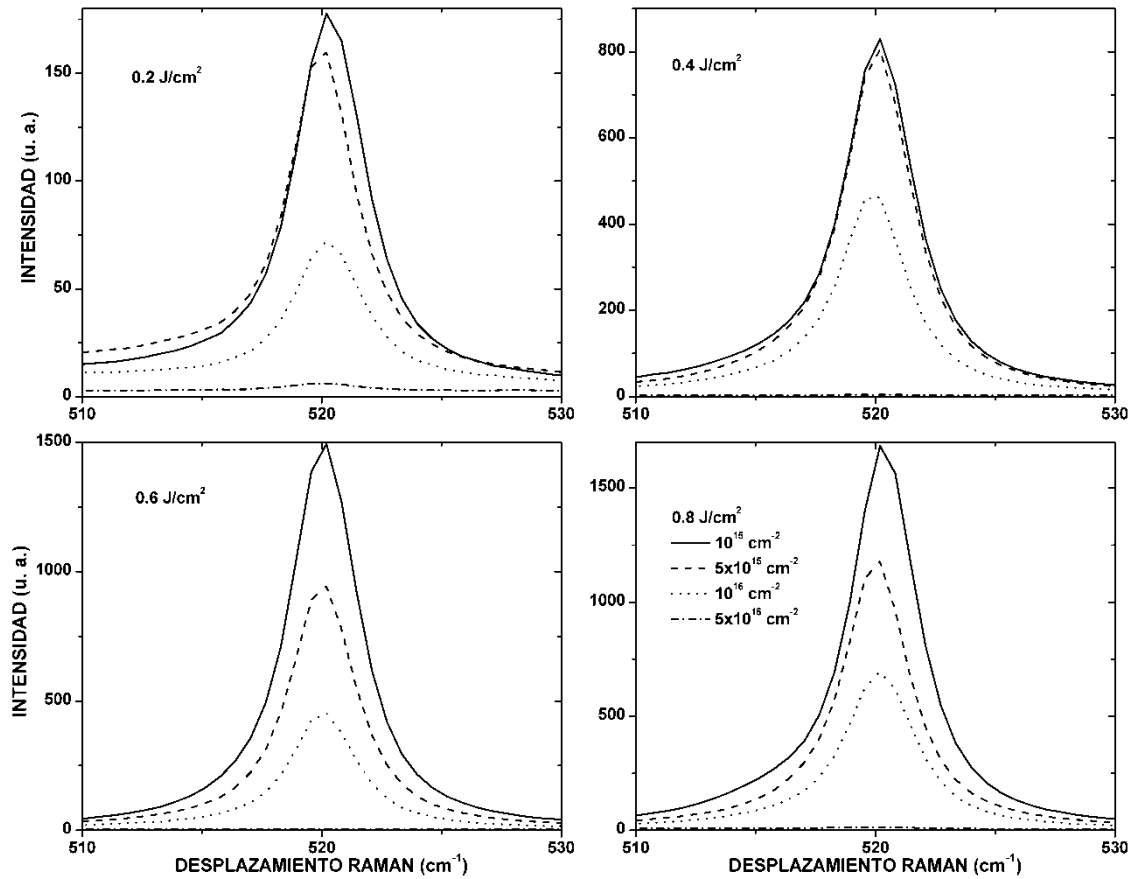


Figura 3.6 Espectros Raman de muestras de Si implantado con Ti con dosis en el rango $10^{15} - 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso con densidades de energía en el rango $0.2 - 0.8 \text{ J/cm}^2$.

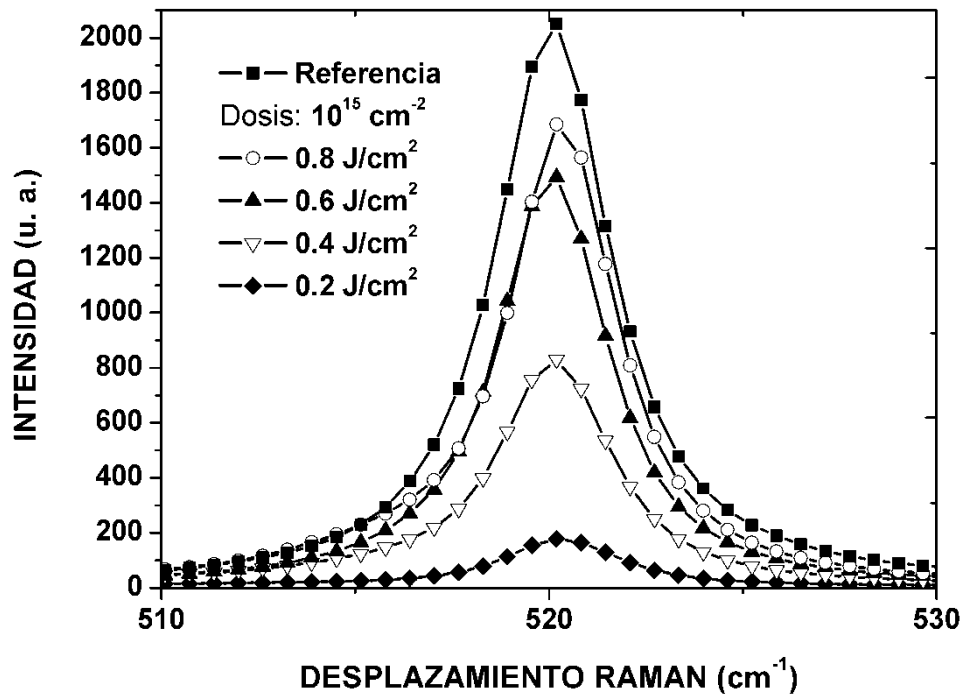


Figura 3.7 Espectro Raman de muestras de Si implantadas con Ti con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocidas con un pulso con una densidad de energía en el rango $0.2 - 0.8 \text{ J/cm}^2$. Se incluye el espectro Raman de una muestra de Si de referencia sin implantar y sin recocer.

La conclusión obtenida es la misma que en el apartado anterior, verificando el análisis hecho mediante RBS. Aunque el láser usado en la caracterización Raman asegura que la profundidad analizada no es excesivamente alta, debido a que las láminas implantadas son delgadas, parte de la intensidad recibida siempre provendrá del sustrato, aunque en general, la intensidad proveniente del sustrato dependerá de las propiedades de la capa superficial. Una capa superficial policristalina, amorfa o con una gran cantidad de defectos absorberá mucha más luz que una capa monocristalina. De esta forma, cuando la calidad cristalina es peor, la intensidad del pico a 521 cm^{-1} no solo es menor porque en la capa superficial la dispersión Raman es menor, sino también porque llega mucha menos cantidad de la luz láser al sustrato.

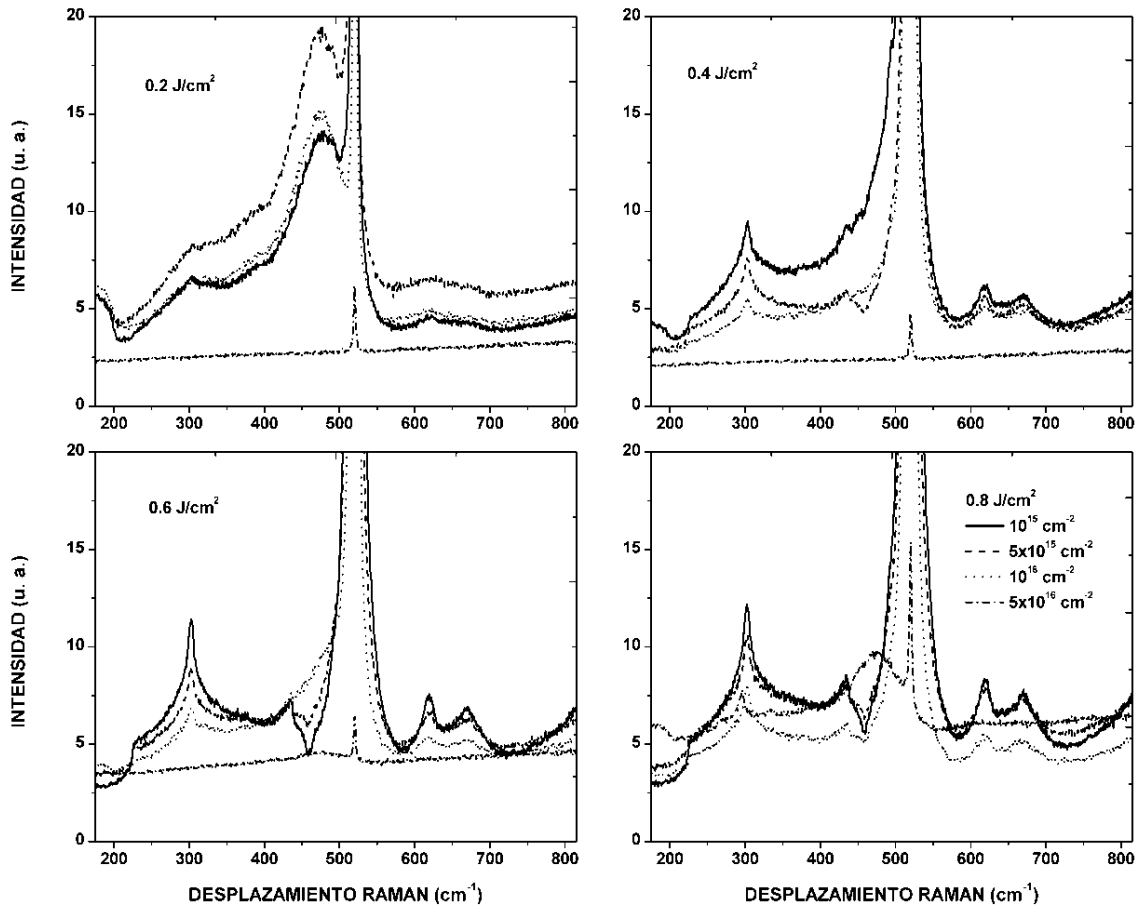


Figura 3.8 Espectros Raman de muestras de Si implantado con Ti con dosis en el rango $10^{15} - 5 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso con densidades de energía en el rango $0.2 - 0.8\text{ J/cm}^2$. En los espectros se amplían los picos menos intensos.

En el análisis RBS se concluyó que una muestra implantada con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocida con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 recuperaba la estructura cristalina casi completamente y el resultado era un espectro prácticamente igual al del sustrato. En la figura 3.7 se comparan los resultados de la caracterización Raman sobre las muestras implantadas con una dosis de 10^{15} cm^{-2} de Ti y recocidas con una densidad de energía en el rango $0.2 - 0.8\text{ J/cm}^2$. Como referencia se incluye el resultado obtenido de caracterizar una muestra de Si sin

implantar y sin recocer. El resultado es que como se ve, la intensidad del pico a 521 cm^{-1} aumenta a medida que la densidad de energía aumenta, aunque con 0.8 J/cm^2 la intensidad sigue siendo algo menor a la de la muestra de Si de referencia. Este resultado es congruente con el obtenido mediante RBS: la estructura cristalina se recupera en una muestra implantada con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocida con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 , aunque la calidad resultante sigue siendo algo menor a la del sustrato de referencia.

Por último, siempre es interesante analizar los modos de vibración más débiles. En la figura 3.8 se representan los mismos resultados de la figura 3.7 pero ampliando para ver dichos modos. En el rango de números de onda analizado prácticamente todos los picos pertenecen a modos de vibración del Si. No obstante, aparecen 2 motivos diferentes. Centrada en 475 cm^{-1} aparece una pequeña banda que está relacionada con la absorción por parte del Si amorfo, pero en ningún caso se puede relacionar con fases de Ti o de siliciuro de Ti [7 – 10]. Lógicamente esta banda aparece en las muestras con peor calidad cristalina, es decir, muestras implantadas con las dosis más altas o bien muestras recocidas con la densidad de energía más baja.

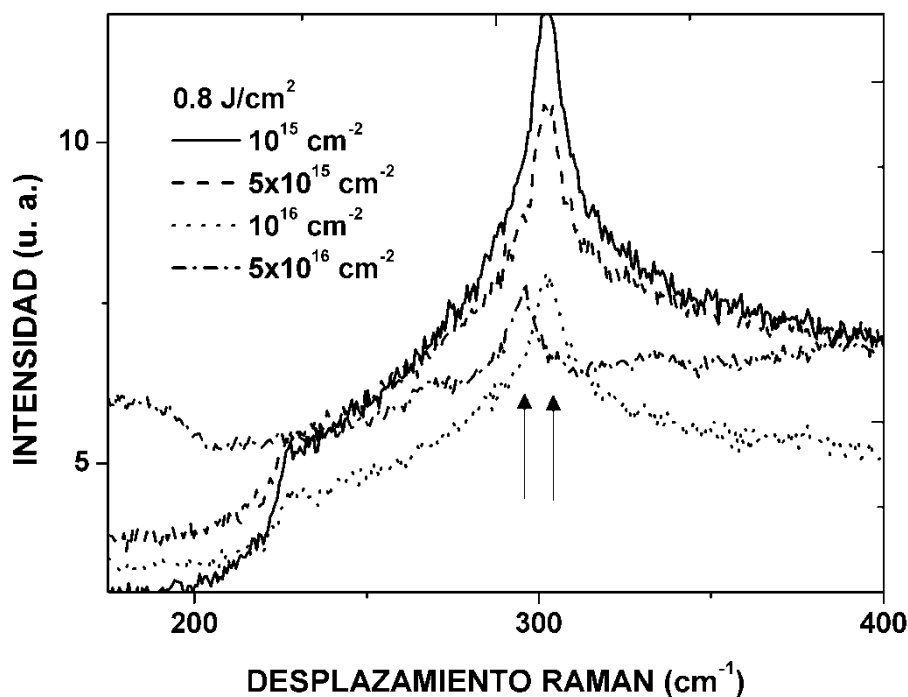


Figura 3.9 Espectros Raman de muestras de Si implantado con Ti con dosis en el rango $10^{15} - 5 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ y recocidas con láser pulsado con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Se amplía el rango en torno a 300 cm^{-1} .

Por otro lado, en la muestra implantada con la dosis de $5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ y recocida con la densidad de energía de 0.8 J/cm^2 aparece un pico centrado en 296 cm^{-1} , y que se podría confundir con un pico perteneciente al Si, en cual está centrado en 303 cm^{-1} (ver figura 3.9). El pico centrado en 296 cm^{-1} podría pertenecer a una fase de TiSi_2 [8, 9]. Este pico solo aparece en esta muestra y esto podría ser debido a que dado que es necesaria una gran cantidad de Ti para

forma una capa de TiSi_2 , alrededor de $2.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ para formar TiSi_2 estequiométrico, el pico solo aparece en la muestra implantada con la mayor de las dosis. Además, dicho pico solo aparece en la muestra recocida con la mayor densidad de energía porque para densidades de energía menores tienen una estructura cristalina muy amorfizada.

3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La XRD se usó principalmente para corroborar los resultados obtenidos mediante las técnicas de RBS y Raman. Ésta técnica permite obtener información acerca de la calidad de la estructura cristalina del material bajo estudio, sus fases y la identificación de nuevos compuestos formados tras los procesos de implantación y recocido.

Como se vio en los apartados anteriores, las muestras que recuperaban la estructura cristalina tras la implantación iónica eran las que sufrían un recocido con una alta densidad de energía. Debido a esto se ha hecho un estudio en función de la dosis de implantación para muestras recocidas tan solo con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . En primer lugar se hará un análisis de los resultados extraídos con una configuración θ - 2θ . Del estudio mediante RBS se extrae que las láminas creadas son muy delgadas (varias decenas de nanómetros), por lo que el uso de la técnica de difracción de rayos X con incidencia rasante se hace necesario [11]. El estudio mediante ésta técnica se hace justo después.

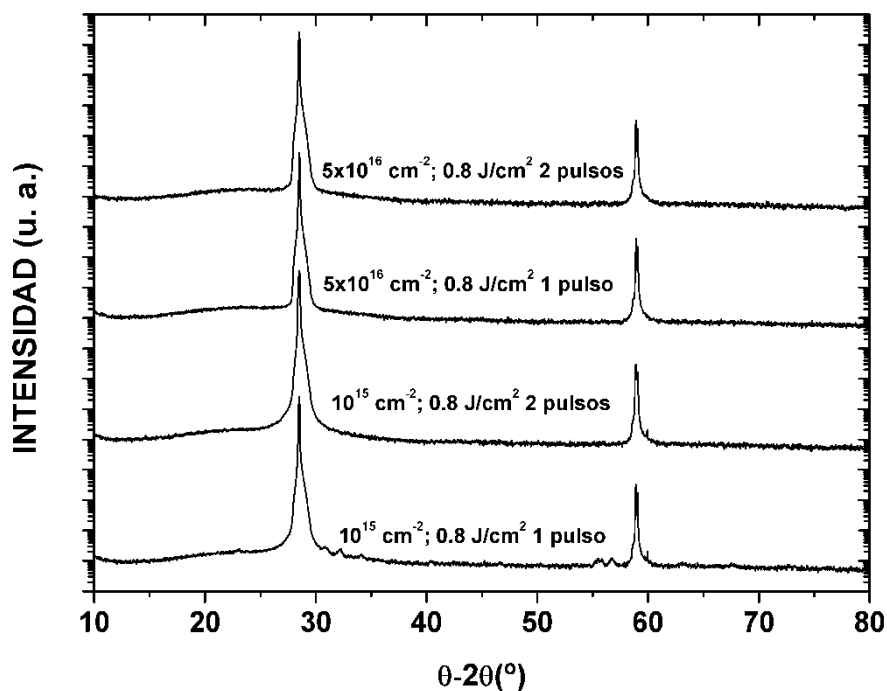


Figura 3.10 Espectros XRD en configuración θ - 2θ de muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10^{15} y $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con uno o dos pulsos con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .

En la figura 3.10 se muestran los espectros de difracción de rayos X correspondientes a 4 muestras, obtenidos mediante la configuración θ - 2θ . Las muestras tienen una implantación con dosis de 10^{15} cm^{-2} o $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, y un recocido con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 , con uno o dos pulsos. Los 4 espectros son prácticamente iguales. Sabiendo, por las conclusiones extraídas en los apartados anteriores, que las muestras implantadas con una dosis de 10^{15} cm^{-2} recuperan la estructura cristalina original con un recocido con 0.8 J/cm^2 , mientras que la muestras implantadas con $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ no lo hacen, incluso tras un recocido con 0.8 J/cm^2 , se podría concluir que los espectros de la figura 3.10 contienen básicamente la aportación de los sustratos a la difracción (ver figura 2.18). La componente de las láminas superficiales se ve ocultada por la componente del sustrato, por lo que el estudio mediante incidencia rasante es obligatorio.

Para el análisis por difracción de rayos X mediante incidencia rasante se realizó un estudio sobre 4 muestras representativas, variando la dosis de implantación. Se realizaron medidas para los ángulos de incidencia $\omega=0.1^\circ$, 0.2° , 0.3° , 0.4° , 0.5° y 3.0° . Para esta configuración de medida el espectro correspondiente al Si de referencia no tiene ningún pico (ver el inset de la figura 2.18). Los resultados de la caracterización pueden verse en la figura 3.11.

El espectro correspondiente a la muestra implantada con la dosis más baja no presenta ningún pico, indicando que la recuperación de la estructura cristalina es completa desde el punto de vista de ésta técnica, lo cual confirma las conclusiones obtenidas mediante RBS y la espectroscopia Raman. El espectro de la figura 3.11.a es indistinguible del espectro de una referencia de Si virgen sin implantar. Hay que remarcar que este resultado es muy importante, ya que 10^{15} cm^{-2} es una dosis altísima, que supera en varios órdenes de magnitud la solubilidad sólida del Ti en Si.

Según [12] y [13] la solubilidad sólida del Ti en Si es del orden de $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Si asumimos que la implantación produce un perfil aproximadamente constante (aunque sepamos que el perfil real será aproximadamente gaussiano, la conclusión de la estimación será válida), y que como se concluyó en el apartado de RBS las láminas formadas tienen un espesor de algunas decenas de nanómetros, sobreestimando el espesor de la lámina a 100 nm, obtendríamos una concentración de Ti constante de 10^{20} cm^{-3} . En realidad, si el perfil resultado de la implantación es gaussiano, en algunas zonas la concentración de Ti será mayor a 10^{20} cm^{-3} y en otras será menor.

La conclusión es que para la dosis más baja se obtiene un material monocristalino con una concentración sobresaturada de Ti (más de 5 órdenes de magnitud sobre la solubilidad en equilibrio) [14]. Uno de los objetivos parciales de esta tesis consistía precisamente en esto: la

obtención de Si sobresaturado con Ti y con una estructura cristalina de calidad. Además, la concentración de 10^{20} cm^{-3} es superior al límite teórico de Mott, $5.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [15], por lo que también se habría cumplido este objetivo.

Para dosis más altas (figuras 3.11.b – c), se observan diferentes picos en torno a $2\theta \approx 47.6^\circ$ y $2\theta \approx 56.2^\circ$, atribuidos a los planos (220) y (113) del Si. Estos picos no están presentes en el sustrato de referencia por lo que su presencia en estas muestras puede ser debido a un carácter policristalino de las capas superficiales, además de posibles tensiones en la red producidas por la alta concentración de Ti, que podrían dar lugar a la aparición de picos prohibidos. Como se vio en los apartados anteriores las muestras implantadas con dosis mayores a la de 10^{15} cm^{-2} presentaban una calidad cristalina más baja, reafirmando estos resultados.

A la vista de los resultados, conforme la dosis aumenta, la calidad cristalina empeora. Por ejemplo, la muestra implantada con $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ tan solo presenta un pico, el correspondiente al plano (113), mientras que las muestras de dosis mayores presentan más picos. Además, las intensidades de los picos de las muestras con dosis de 10^{16} cm^{-2} y $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ son en general mayores, lo que podría indicar no solo una peor calidad cristalina, sino también un espesor mayor en las láminas superficiales. Estas mismas conclusiones se obtuvieron en el apartado de RBS.

No se observa ningún pico relacionado con enlaces Ti-Si, así pues la posibilidad de formación de algún siliciuro en volumen tras el recocido PLM queda desechada, incluso teniendo en cuenta las altas dosis usadas. Esto también confirma el resultado de las medidas mediante RBS, ya que no se encontró ninguna dirección de canalización asociada al Ti, por lo que no habría ninguna red formada por dicha impureza.

Por otro lado, las intensidades de los diferentes picos son diferentes según el ángulo de incidencia de los rayos X. En general esto estaría relacionado con el espesor de la lámina estudiada [16]. En incidencia rasante, para ángulos de incidencia muy bajos, la información obtenida se corresponde tan solo con las capas más superficiales. Sin embargo, conforme el ángulo de incidencia aumenta, los rayos X penetran cada vez más en la muestra, hasta que para ángulos altos casi toda la información se obtiene de los átomos del sustrato, siendo la componente de la capa superficial ocultada [17]. Además, para ángulos de incidencia relativamente altos el haz atraviesa cada vez menos espesor de la capa bajo estudio, con lo que la intensidad de los picos correspondientes a la estructura de la lámina superficial decrece.

Para la muestra implantada con una dosis de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, la máxima intensidad del pico asociado al plano (113) se obtiene para un ángulo de incidencia de $\omega = 0.1^\circ$, es decir, el más bajo. Conforme el ángulo de incidencia aumenta la intensidad de dicho pico disminuye. Para las dosis

mayores el máximo de los picos se obtiene para los ángulos de incidencia de $\omega=0.3^\circ$ y de $\omega=0.4^\circ$ [18], lo cual sería consecuencia de la formación de capas policristalinas algo más gruesas. Puesto que para la dosis más alta esto ocurre a $\omega=0.4^\circ$, podríamos concluir que esta muestra es la que tiene una lámina superficial policristalina de mayor espesor. No obstante, los picos de la muestra implantada con una dosis de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ deberían ser más intensos que los picos de la muestra implantada con una dosis de 10^{16} cm^{-2} , ya que su lámina policristalina superficial tiene más espesor, y esto no ocurre. Una posible razón podría ser que debido a la extremadamente alta dosis implantada, tras el recocido, en la muestra implantada con la mayor de las dosis se hubiera producido una lámina policristalina con un tamaño medio de los cristales menor que en el caso de la muestra implantada con 10^{16} cm^{-2} , dando como lugar menor intensidad en los picos del espectro de difracción.

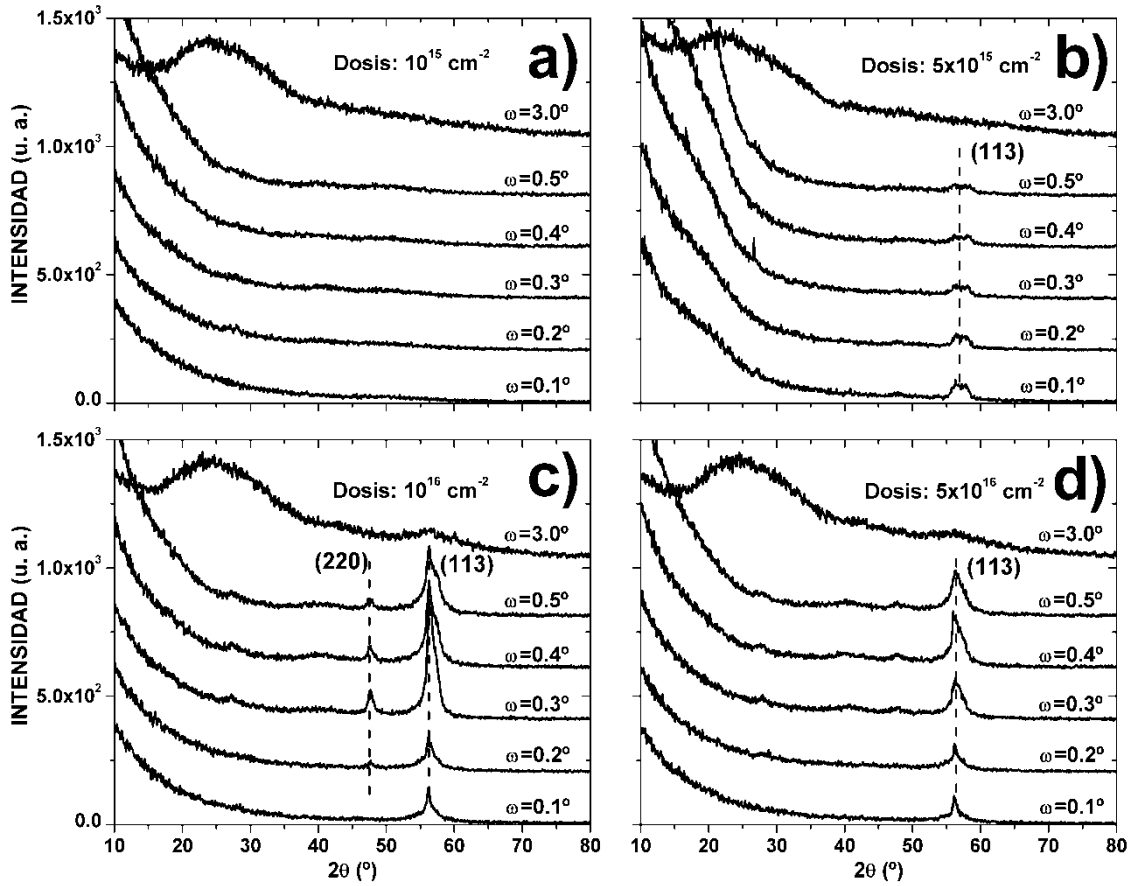


Figura 3.11 Espectros GIXRD de muestras de Si implantadas con Ti con dosis en el rango $10^{15} - 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Los espectros se tomaron a ángulos rasantes de $0.1^\circ, 0.2^\circ, 0.3^\circ, 0.4^\circ, 0.5^\circ$ y 3.0° .

Cuando el ángulo de incidencia es de $\omega=3.0^\circ$, los picos correspondientes a los planos (220) y (113) desaparecen, y tan solo queda una banda con un máximo en torno a $2\theta=25^\circ$. Para ese ángulo la incidencia rasante deja de tener sentido para láminas tan delgadas, y la aportación al espectro de las capas que contienen Ti es despreciable con respecto a la aportación de las

capas del sustrato. La banda situada entre aproximadamente $2\theta=15^\circ$ y $2\theta=35^\circ$ está presente en todas las muestras para $\omega=3.0^\circ$, incluso en el sustrato de referencia (no mostrado). Esta banda parece ser un artefacto de la medida, probablemente originada en el portamuestras. El que la intensidad base de los espectros se incremente conforme el ángulo 2θ disminuye, por debajo de $2\theta=30^\circ$, parece ser también un artefacto de la medida, ya que ocurre en todas las muestras, incluso en la de referencia.

Si nos centramos en las muestras implantadas con una mayor dosis, podemos ver en la figura 3.12, para $\omega=0.4^\circ$, cómo se intuyen algunos picos más, si bien sus intensidades son bajas. En concreto aparecen picos atribuidos a los planos (111), para $2\theta\approx 26.8^\circ$, y (211), para $2\theta\approx 38.9^\circ$. Este hecho reafirma el hecho de que las láminas producidas tienen un carácter policristalino. Aunque las intensidades de los picos son bajas, en las muestras de alta dosis el daño es mayor, por lo que solo en ellas aparecen estos nuevos picos.

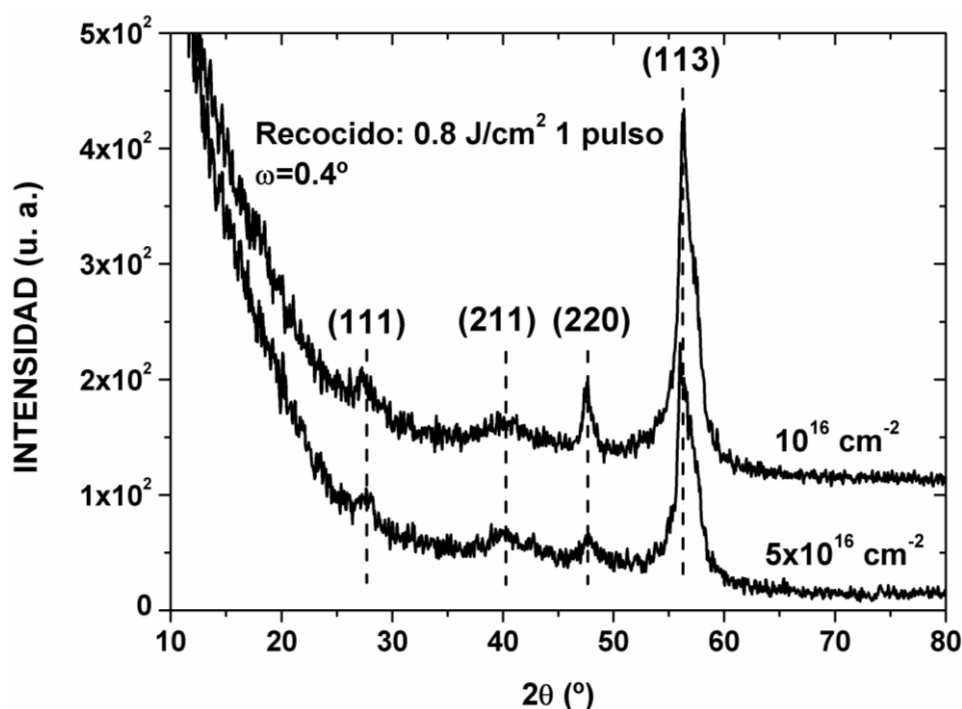


Figura 3.12 Espectros GIXRD de muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10^{16} y $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Los espectros se tomaron a un ángulo rasante de 0.4° .

3.5 ESPECTROSCOPIA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS POR TIEMPO DE VUELO

El objetivo fundamental de la caracterización mediante ToF-SIMS es la obtención de un perfil de concentración de Ti en profundidad. Analizando dicho perfil se puede averiguar si se ha conseguido superar el límite de Mott [15] y el espesor de la capa en la cual se ha conseguido superar ese límite. Por otro lado, es conocido que uno de los efectos del recocido PLM es la

expulsión de parte de las impurezas implantadas fuera de la muestra, debido al carácter explosivo del proceso [19]. Integrando el área bajo el perfil de impurezas calculado se puede estimar la cantidad de Ti que permanece en la muestra tras el recocido, y de esta forma conocer qué porcentaje de la dosis implantada ha sido expulsada.

La figura 3.13 muestra los espectros extraídos de una serie de muestras implantadas con Ti con dosis de 10^{15} cm^{-2} , $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 10^{16} cm^{-2} y $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, y recocidas con PLM con densidades de energía de 0.2 J/cm^2 , 0.4 J/cm^2 , 0.6 J/cm^2 y 0.8 J/cm^2 . Las dosis seleccionadas son extremadamente altas, lo cual permite conseguir una concentración de Ti por encima del límite de Mott en todos los casos. En el caso de la dosis más baja, 10^{15} cm^{-2} , se consigue superar este límite en más de un orden de magnitud (figura 3.13.a). Evidentemente, conforme la dosis aumenta, el espesor de la capa en la que se supera el límite de Mott se incrementa. Este resultado reafirma la elección de las dosis de implantación, concluyendo que para superar el límite de Mott en un proceso de implantación de Ti en Si y un posterior recocido PLM, la dosis mínima debe estar cercana a 10^{15} cm^{-2} .

En la figura 3.13.a se presentan los espectros de la dosis de 10^{15} cm^{-2} . Como se concluyó en el análisis mediante la técnica RBS, se observa un efecto “quitanieves” en el perfil de impurezas para recocidos con densidades de energía de 0.6 J/cm^2 y 0.8 J/cm^2 . Ese desplazamiento de impurezas hacia la superficie es un efecto secundario del recocido PLM [4]. Cuando una lámina superficial es fundida y posteriormente vuelve a solidificar, la diferencia entre la solubilidad sólida y la solubilidad líquida hace que las impurezas migren con el frente de solidificación, hasta tal punto que incluso parte de la dosis implantada es expulsada por la superficie de la muestra. El valle en torno a 35 nm para la muestra recocida con una densidad de energía de 0.6 J/cm^2 , y el correspondiente a la muestra recocida con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 en torno a 45 nm, podría indicar la profundidad de fundido en cada caso. Las impurezas situadas en la capa fundida, habrían sido empujadas desde ese punto hacia la superficie. Las impurezas situadas a más profundidad, habrían sido recocidas tan solo por efecto térmico.

Según la referencia [1], la mínima densidad de energía necesaria para fundir una capa superficial de Si cristalino mediante un recocido PLM con un láser de KrF estaría en torno a 0.75 J/cm^2 . Esa densidad de energía mínima baja hasta 0.2 J/cm^2 cuando la capa superficial de Si es amorfa. En este caso, debido a la implantación, la capa superficial tiene cierto grado de amorfización, por lo que la densidad de energía mínima para producir fundido estará por debajo de los 0.75 J/cm^2 , dependiendo de la dosis de implantación. En el caso de los recocidos a densidades de energía de 0.2 J/cm^2 y 0.4 J/cm^2 en la muestra implantada con la dosis de 10^{15} cm^{-2}

² puede que se haya producido fundido, pero la capa fundida sería tan delgada que no habría un cambio importante en el perfil de impurezas.

El caso de las muestras implantadas con la mayor de las dosis, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, presenta otro de los efectos más relevantes de la técnica de recocido PLM. En la figura 3.13.d puede verse como a medida que la densidad de energía de recocido aumenta, en este caso el perfil de impurezas no parece verse empujado hacia la superficie por el efecto quitanieves, sino más bien al contrario. Conforme la densidad de energía de recocido se incrementa, el perfil de impurezas parece desplazarse hacia el sustrato y su concentración máxima disminuye.

Cuando se funde una capa implantada, las impurezas se redistribuyen de forma aproximadamente homogénea por todo el espesor en fase líquida, ya que la solubilidad líquida y el coeficiente de difusión suele ser mucho mayor que en la fase sólida. La homogeneidad de la redistribución dependerá de la dinámica del proceso, ya que como se ha comentado, el fundido y la recristalización ocurren en tiempos de microsegundos o incluso menores [20]. Cuanto mayor es la densidad de energía, mayor es la profundidad de fundido. El resultado es, justo antes del subproceso de solidificación, un perfil de concentración de impurezas tipo rectangular. Cuanto mayor es la densidad de energía de recocido, mayor es el espesor de ese perfil, y menor su concentración máxima, ya que las impurezas se redistribuyen a una profundidad mayor.

Como puede verse en la figura 3.13.d, el espesor de la capa que contiene Ti aumenta cuando lo hace la densidad de energía de recocido, y al mismo tiempo el máximo del perfil disminuye [6, 21]. Cuando comienza la recristalización, el frente de solidificación comienza a desplazar las impurezas hacia la superficie por efecto quitanieves. Debido a esto, los perfiles tienen una concentración ligeramente creciente a medida que se acercan a la superficie de la muestra. El perfil resultante es de tipo rectangular, con una caída muy abrupta. Esta característica abrupta hace que las colas de las implantaciones sean menos importantes, lo cual es una ventaja de la técnica de recocido PLM para la formación de una banda intermedia mediante implantación iónica.

En las muestras de dosis intermedias, figura 3.13.b y 3.13.c, los efectos comentados anteriormente también están presentes. En la fase de fundido se produciría un perfil tipo rectangular, aumentando el espesor y disminuyendo la concentración máxima a medida que aumenta la densidad de energía de recocido. Por el contrario, en la fase de solidificación, el efecto quitanieves reduce el espesor y aumenta la concentración máxima a medida que aumenta la densidad de energía de recocido. Como puede verse, ambos efectos son contrarios. El efecto que determina el espesor de la capa y el máximo de la concentración dependerá del grado de amorfización de la capa implantada, y en última instancia de la dosis implantada, prevaleciendo para dosis bajas el efecto quitanieves y resultando para dosis altas un perfil tipo rectangular.

Una posible técnica para predecir mejor la profundidad de fundido y diseñar mejor los procesos de implantación, podría ser realizar un proceso de amorfización previo a la implantación de la impureza de interés [22]. De esta forma no solo se evitarían los efectos de acanalamiento en la implantación iónica, sino que se conocería previamente la densidad de energía necesaria para fundir un determinado espesor.

Como se ha concluido en apartados anteriores, todas las muestras implantadas con dosis mayores a 10^{15} cm^{-2} parecen tener un carácter policristalino y muy defectuoso. Si como se ha comentado en este apartado, en varias de las muestras se ha producido un fundido y recristalización de toda la capa implantada (ver figura 3.13.d), la semilla de recristalización debió ser de buena calidad cristalina, y por lo tanto, el resultado debería haber sido una capa sin defectos y monocristalina. Una posible explicación para el resultado es que incluso aunque la técnica de recocido PLM consiga un material en el que se supere la solubilidad sólida en equilibrio en varios órdenes de magnitud, las dosis mayores implantadas en este caso sean demasiado grandes. En ese caso, probablemente el límite de saturación de Ti en Si con la técnica de recocido PLM esté cercano a 10^{21} cm^{-3} , ya que es aproximadamente la concentración obtenida con la menor de las dosis, con la que sí se consigue buena calidad cristalina.

Una posibilidad para mejorar la calidad cristalina de muestras implantadas con las dosis más altas podría ser cambiar el tipo de láser, ya que se ha demostrado que unos láseres son capaces de conseguir láminas de mejor calidad que otros [23]. Otra posibilidad sería variar la duración del pulso, o el número de pulsos. Para que tras un recocido PLM la capa superficial resultante tenga buena calidad cristalina, el espesor de la capa fundida debe ser mayor que el espesor de la capa amorfizada, para que la solidificación se haga sobre una semilla cristalina y sin defectos, y la capa pueda recrecer mediante un proceso de epitaxia en fase líquida [24]. Aquí, se entiende como capa amorfizada la capa que contiene Ti, ya que cada ion implantado producirá desperfectos en la red. No obstante, por debajo de cierta concentración la amorfización producida puede ser despreciable.

En el caso, de la muestra implantada con la dosis menor (figura 3.13.a), existe cierta cantidad de Ti por encima de los 50 nm. Ese segundo pico debería contribuir a que la calidad cristalina de la capa superficial resultante fuera peor. Es probable que esta sea la causa de que estas muestras no mostraran una calidad cristalina perfecta en los análisis estructurales hechos, ya que mediante RBS y espectroscopia Raman el resultado fue que la estructura cristalina era de muy buena calidad pero ligeramente diferente a la del sustrato de Si de referencia.

También es interesante caracterizar el valor de la concentración de Ti en el máximo del perfil de impurezas para cada dosis. En relación a la densidad atómica del Si, los valores estarían entre un 1.8% y un 20%, dependiendo de la dosis implantada y de la densidad de

energía de recocido. Estas concentraciones son extremadamente altas, entrando ya en el rango de aleación. Es por ello, que el resultado obtenido para la dosis más baja, donde la concentración llega a alrededor de un 1.8% en relación a la densidad atómica del Si, es un resultado excepcional, considerando que, como se ha concluido en apartados anteriores, se consigue que la lámina implantada recupere la estructura cristalina cuando se recuece con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .

Por otro lado, se ha estimado la pérdida de Ti por la superficie tras el recocido debido al carácter explosivo del proceso y al efecto quitanieves. Integrando el área bajo el perfil de la concentración de Ti, y relacionándolo con la dosis inicial, se ha calculado que para el recocido con una densidad de energía de 0.2 J/cm^2 la pérdida de Ti en el proceso es despreciable. Sin embargo, para densidades de energía mayores se estima que se pierde en torno a un 15% para una densidad de energía de 0.4 J/cm^2 , un 20% para 0.6 J/cm^2 , y alrededor de un 32% para 0.8 J/cm^2 . Estas estimaciones tienen una desviación típica de 10% - 15% aproximadamente para diferentes muestras y diferentes dosis de implantación.

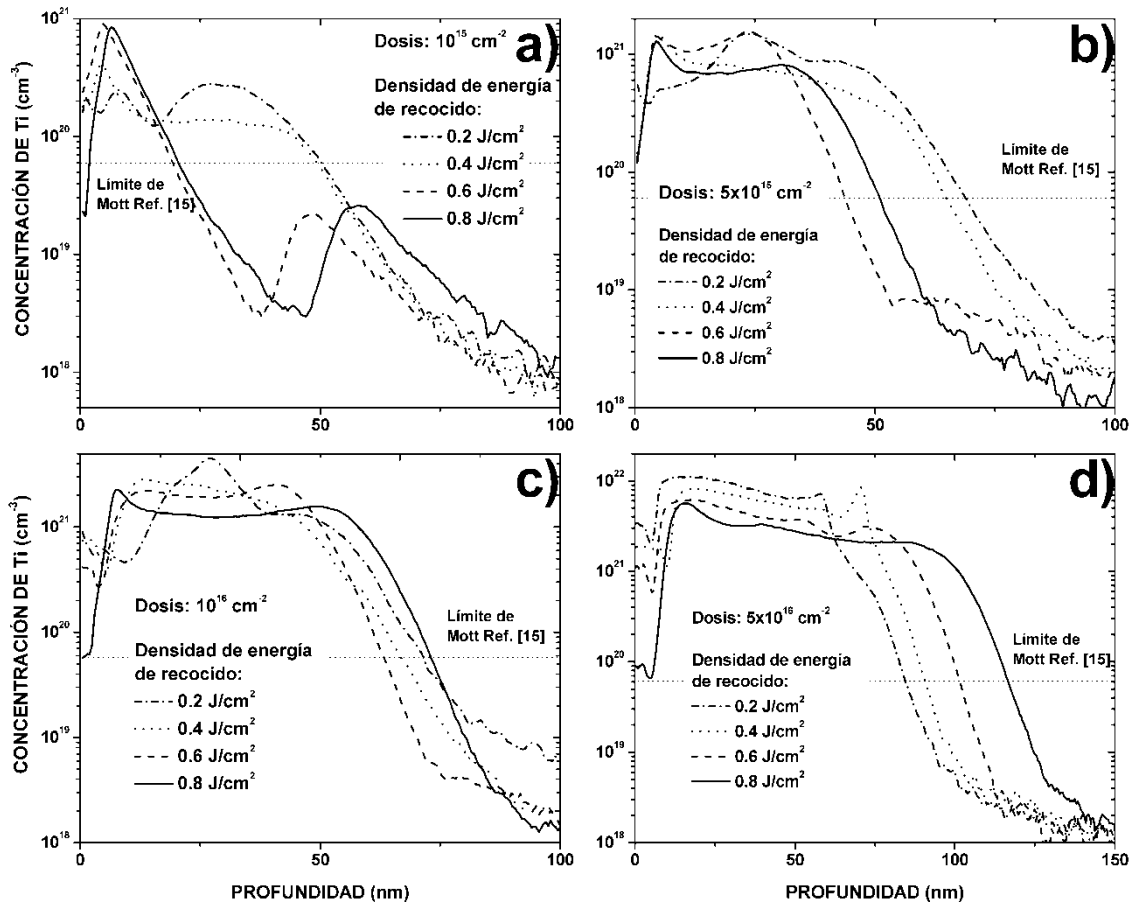


Figura 3.13 Perfiles ToF-SIMS de Ti en función de la profundidad de muestras de Si implantadas con Ti con dosis en el rango $10^{15} - 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso con una densidad de energía en el rango $0.2 - 0.8 \text{ J/cm}^2$.

Por último, en la figura 3.14 se muestran los perfiles de Ti correspondientes a muestras implantadas con todo el rango de dosis y recocidas con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Se ha considerado esta densidad de energía de recocido porque es la que consigue que para la muestra implantada con la menor de las dosis, la lámina obtenida tenga una calidad cristalina prácticamente igual a la del sustrato original. En dicha figura puede apreciarse como a medida que la dosis crece, crecen tanto el espesor de la capa en la cual se supera el límite de Mott, como la concentración de impurezas.

Técnica\Dosis	10^{15} cm^{-2}	$5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	10^{16} cm^{-2}	$5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$
RBS	20 nm	45 nm		75 nm
ToF-SIMS	20 nm	60 nm	80 nm	110 nm

Tabla 3.1 Resumen de los espesores de las láminas de Si implantadas con Ti para las diferentes dosis de implantación según las caracterizaciones con RBS y con ToF-SIMS.

La forma del perfil de impurezas es en todos los casos de tipo rectangular, con una caída muy abrupta (de hasta casi 3 órdenes de magnitud en 20 nm para el caso de las dosis más altas), excepto en el caso de la dosis más baja. Para la implantación con una dosis de 10^{15} cm^{-2} es probable que el grado de amorfización previo al recocido no sea lo suficiente como para que el espesor fundido sea mayor que el espesor implantado. Es interesante apreciar que para todas las dosis aparece un pequeño pico en torno a 20 nm, probablemente producido por el efecto quitanieves del recocido mediante láser pulsado. En la muestra de dosis menor el efecto quitanieves es mucho más visible.

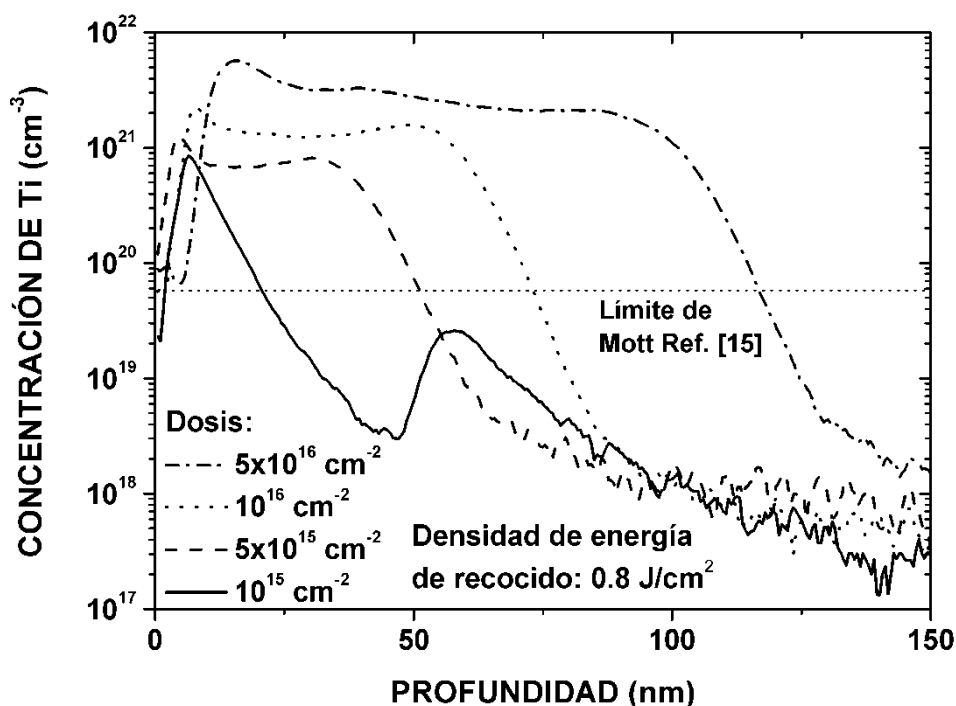


Figura 3.14 Perfiles ToF-SIMS en función de la profundidad de muestras de Si implantadas con Ti con dosis en el rango $10^{15} - 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .

Usando los espectros de la figura 3.14 se pueden estimar los espesores de las capas de Ti resultantes, y compararlos con los espesores estimados mediante RBS. Dicha comparación aparece en la tabla 3.1. Para estimar los espesores mediante ToF-SIMS, se ha considerado únicamente el rango donde se supera el límite de Mott teórico. Debido a lo abrupto de los perfiles, considerar cualquier otro criterio para estimar el espesor de las láminas habría resultado en prácticamente en los mismos valores. Merece la pena comentar que la técnica de ToF-SIMS es una de las más fiables de las usadas para caracterizar perfiles de impurezas. Sin embargo, como se comentó en el correspondiente apartado, la técnica de RBS es menos fiable para espesores pequeños en los cuales la concentración varía, ya que requeriría de una simulación muy complicada. La caracterización del espesor de las láminas implantadas y recocidas será de vital importancia para el modelo de las propiedades de transporte eléctrico desarrollado en el capítulo 5.

3.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Mediante la técnica TEM se ha buscado caracterizar la calidad cristalina de las láminas implantadas con Ti y recocidas con PLM, así como los espesores de las mismas, comparando los resultados con las caracterizaciones anteriores. En la figura 3.15 se muestran los resultados de un análisis de la sección transversal de 4 muestras representativas, implantadas con 4 dosis diferentes ($5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 10^{16} cm^{-2} , $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y 10^{15} cm^{-2}) y recocidas con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .

En todas las imágenes excepto en la última se puede observar una capa policristalina sobre el sustrato monocristalino de Si. Son evidentes las diferencias entre las muestras, empeorando la calidad cristalina a medida que aumentan la dosis de implantación. Las medidas mediante la técnica de EDX confirman la existencia de Si y Ti en la capa superficial, apoyando los resultados obtenidos por ToF-SIMS. La muestra implantada con la dosis más alta tiene una estructura policristalina, formada por pequeños cristales de tamaño nanométrico, y con un espesor de capa de alrededor de 80 nm. El tamaño medio de grano es de alrededor de 5 nm. La muestra implantada con una dosis de 10^{16} cm^{-2} tienen un espesor también cercano a los 80 nm, y aún siendo la capa superficial policristalina, el tamaño de grano es mayor. En este caso el tamaño de grano es comparable al espesor de la capa superficial policristalina. Las muestras implantadas con una dosis de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ tienen una estructura parecida a la de las muestras implantadas con 10^{16} cm^{-2} , pero el espesor de la capa es algo menor, de entre 30 y 40 nm.

Por último, la muestra implantada con la menor de las dosis, 10^{15} cm^{-2} , tiene una estructura monocristalina y aparentemente sin defectos, ya que no se aprecia contraste entre la capa superficial y el sustrato. Estos resultados son totalmente coherentes con las

caracterizaciones estructurales anteriores, de los cuales se concluía que la muestra implantada con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocida con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 tenía buena calidad cristalina. Hay que comentar que lo que la técnica TEM muestra es el espesor de la capa que, por sus propiedades estructurales, resulta en un contraste diferente en la formación de la imagen. No obstante, el espesor de la capa que contiene Ti podría ser mayor, aunque en general debería haber cierta correspondencia ya que es el Ti implantado el que produce la destrucción de la red.

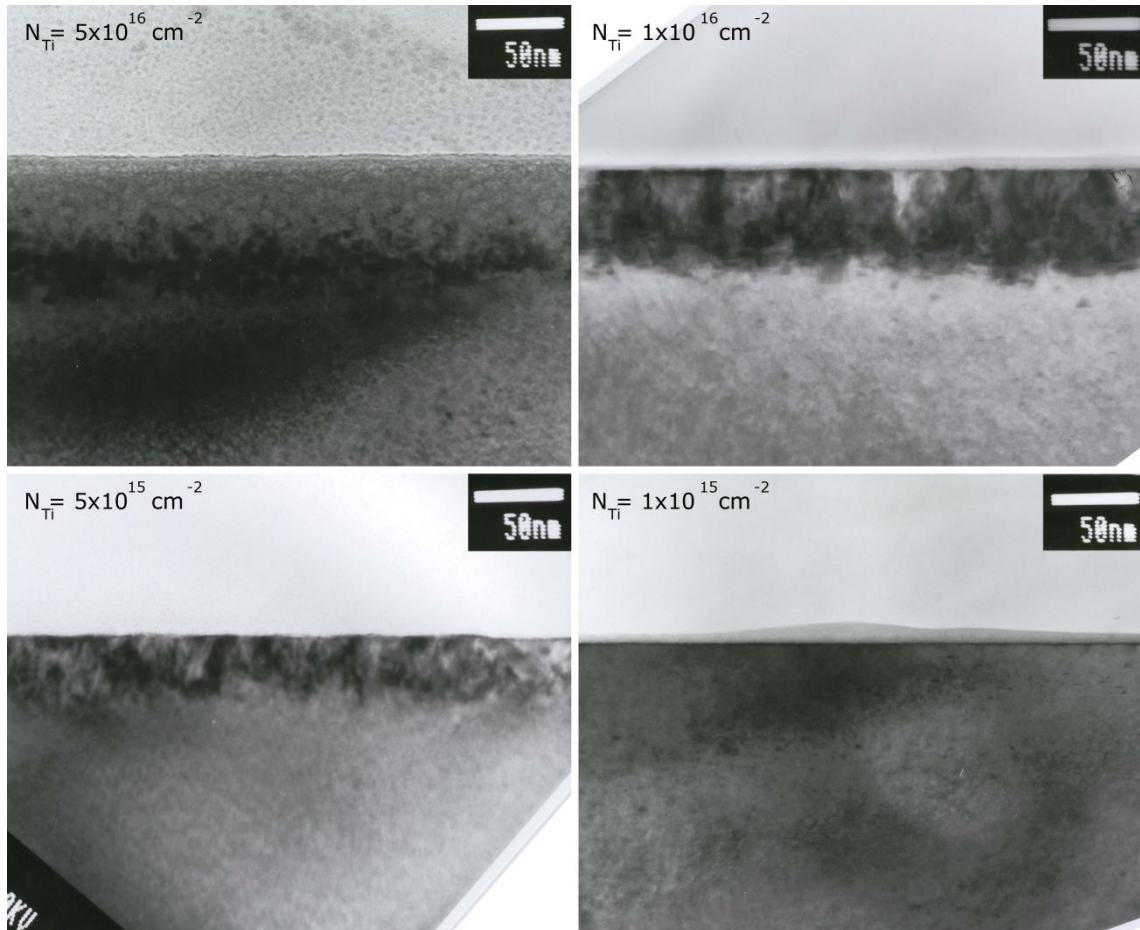


Figura 3.15 Imágenes TEM de láminas de Si implantadas con Ti con dosis en el rango $10^{15} - 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .

Técnica\Dosis	10^{15} cm^{-2}	$5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	10^{16} cm^{-2}	$5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$
RBS	20 nm	45 nm		75 nm
ToF-SIMS	20 nm	60 nm	80 nm	110 nm
TEM	0 nm	40 nm	80 nm	80 nm

Tabla 3.2 Resumen de los espesores de las láminas de Si implantadas con Ti para las diferentes dosis de implantación según las caracterizaciones con RBS, ToF-SIMS y TEM.

En la tabla 3.2 se resumen los espesores estimados para las diferentes láminas según las técnicas de RBS, ToF-SIMS y TEM, dependiendo de la dosis de implantación usada, para una

densidad de energía de recocido de 0.8 J/cm^2 . En general la hay consistencia en los resultados de las diferentes técnicas, aunque se tomarán como referencia los de ToF-SIMS.

De forma sistemática se obtuvieron patrones de difracción de electrones de las mismas muestras cuyos resultados se muestran en la figura 3.15. Dichos patrones están representados en la figura 3.16.a-d. Para la muestra implantada con la dosis más alta (figura 3.16.a), el patrón refleja una estructura casi amorfa, propia de una capa policristalina cuyo tamaño de grano es pequeño. Esto viene determinado mediante un patrón en el que los puntos luminosos están situados en círculos concéntricos al haz principal. En el patrón de la muestra implantada con una dosis de 10^{16} cm^{-2} (figura 3.16.b) muestra una estructura policristalina y altamente defectuosa, ya que además de los puntos asociados al patrón de la estructura cristalina del Si, aparecen otros puntos de menor luminosidad en direcciones preferentes. El patrón de la muestra implantada con una dosis de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (figura 3.16.c) parece reflejar también un carácter policristalino en la capa implantada, pero la cantidad de defectos parece ser menor que para dosis mayores. Por último, el patrón de la muestra implantada con una dosis de 10^{15} cm^{-2} (figura 3.16.d) es indistinguible del patrón de una muestra de Si de referencia, confirmando el hecho de que esta muestra tiene una buena calidad cristalina tras la implantación y el recocido.

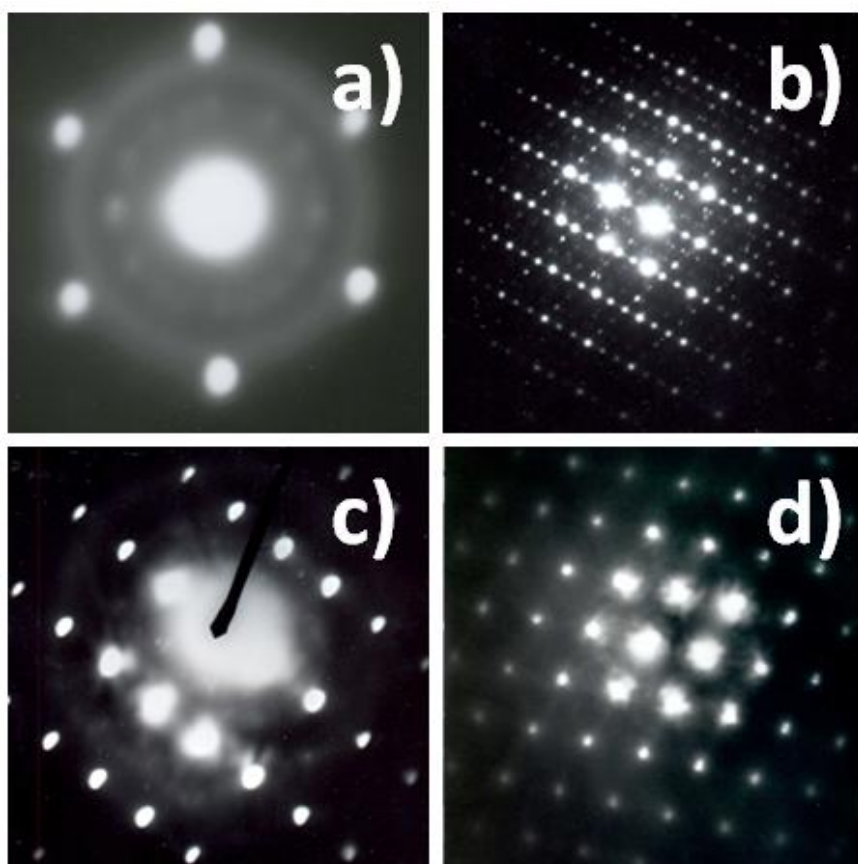


Figura 3.16 Patrones ED de la láminas de Si implantadas con Ti con dosis de **a)** $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, **b)** 10^{16} cm^{-2} , **c)** $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y **d)** 10^{15} cm^{-2} y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .

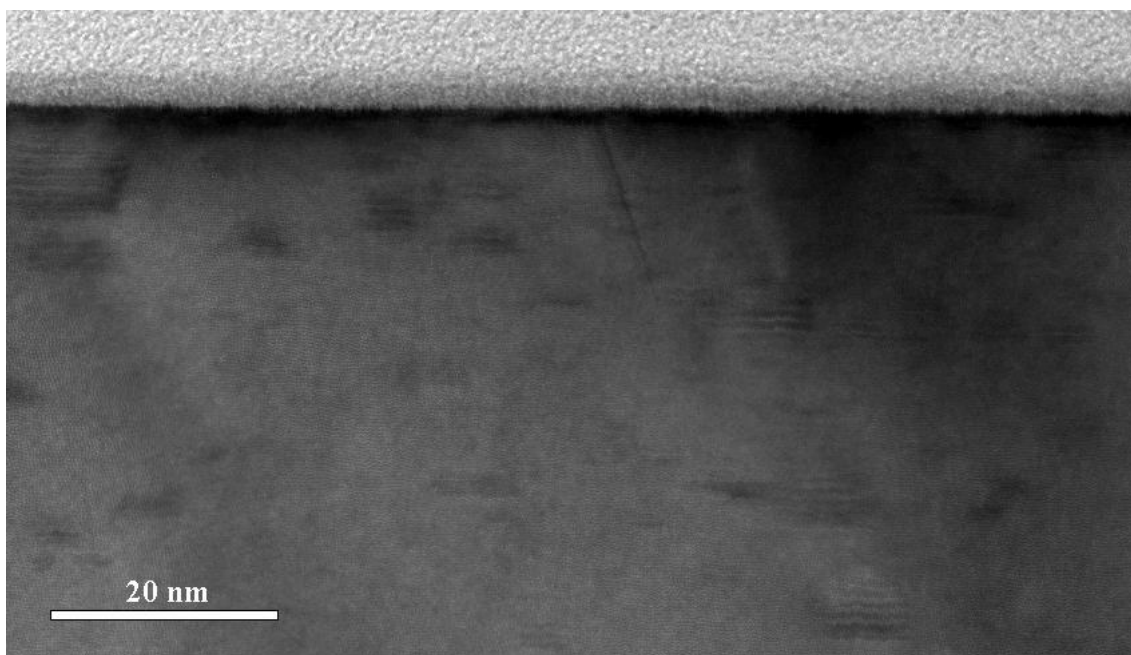


Figura 3.17 Imagen HRTEM de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .

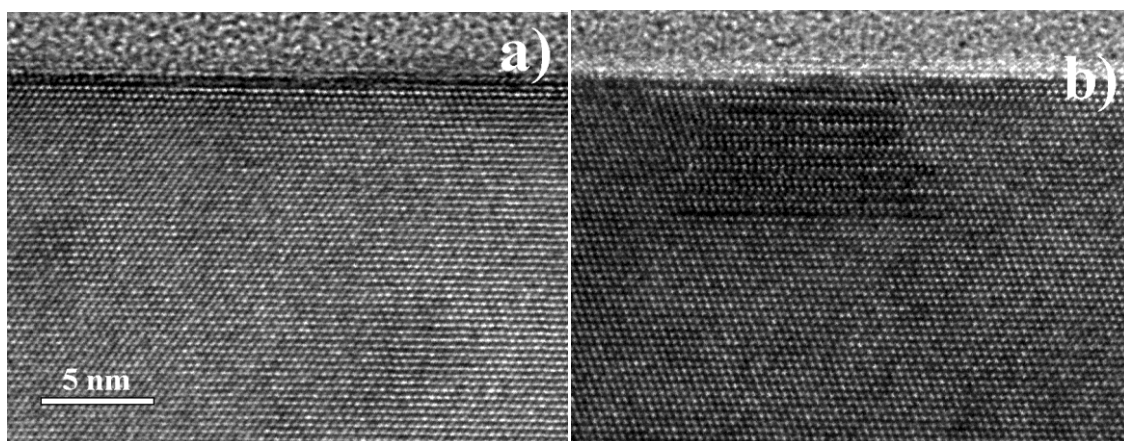


Figura 3.18 a) Imagen HRTEM de una muestra de Si de referencia sin implantar y sin recocer. **b)** Imagen HRTEM de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .

Para profundizar aún más en la estructura cristalina de las muestras implantadas con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocidas con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 se realizó una caracterización mediante HRTEM. La imagen de la figura 3.17 muestra un resultado representativo. La estructura cristalina parece buena, confirmando los resultados anteriores, pero a lo largo y ancho de la película aparecen aleatoriamente distribuidos, grupos de defectos que parecen ser enlaces colgantes que provocan faltas de apilamiento en la estructura. La cantidad de defectos es apreciable con esta técnica, pero es lo suficientemente pequeña como para que sea indetectable mediante GIXRD o mediante la espectroscopia Raman. Sin embargo, uno de los resultados obtenidos mediante RBS era precisamente que aunque el nivel de la señal en

configuración de canalización para una muestra implantada con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocida con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 era prácticamente igual al nivel de la señal correspondiente a una muestra de referencia, seguía siendo algo más alto. Este resultado extraído del análisis mediante RBS confirmaría la existencia de estos defectos.

En la figura 3.18.a se muestra una imagen HRTEM ampliada de la estructura de una muestra de referencia de Si sin implantar ni recocer. En la figura 3.18.b, a modo de comparación, se puede observar uno de los defectos detectados mostrados en la figura 3.17.

3.7 CONCLUSIONES

- Se ha conseguido superar el límite de Mott teórico mediante la implantación de Ti en Si y el posterior recocido PLM, llegando hasta concentraciones de incluso 10^{22} cm^{-3} .
- Para las dosis más altas la recuperación de la red cristalina dañada en la implantación no es total, obteniéndose láminas policristalinas y defectuosas.
- Se ha visto como a medida que la densidad de energía del recocido aumenta, la recuperación de la calidad cristalina es mayor.
- Se ha conseguido una red cristalina prácticamente indistinguible de la de referencia para una muestra implantada con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Para esta dosis se estima un espesor de la lámina de alrededor de 20 nm, lo cual indicaría una concentración de Ti por encima de 10^{20} cm^{-3} .
- Se ha determinado también, que tras la implantación y el recocido PLM, los átomos de Ti quedan mayoritariamente en posiciones intersticiales dentro de la red del Si. La posición intersticial de los átomos de Ti en Si es la apropiada para obtener una banda intermedia.
- No se ha observado la formación de fases diferentes a la del Si (111), a excepción de las muestras de dosis más altas, en las cuales hay indicios de formación de siliciuro de Ti.

REFERENCIAS

- [1] J. Narayan, C. W. White, M. J. Aziz, B. Stritzker y A. Walthuis, “Pulsed excimer (KrF) láser melting of amorphous and crystalline silicon layers”, *Journal of Applied Physics* **57**, 564 – 7 (1985).
- [2] P. Revesz, G. Farkas, G. Mezey y J. Gyulai, “Epitaxial regrowth of evaporated amorphous silicon by a pulsed láser beam”, *Applied Physics Letters* **33**, 431 – 3 (1978).
- [3] B. R. Appleton, C. W. White, B. C. Larson, S. R. Wilson y J. Narayan, “Laser processing of ion-implanted silicon”, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **26**, 1686 – 92 (1979).
- [4] C. W. White, S. R. Wilson, B. R. Appleton y F. W. Young, Jr., “Supersaturated substitutional alloys formed by ion implantation and pulsed láser annealing of group-III and group-V dopants in silicon”, *Journal of Applied Physics* **51**, 738 – 49 (1980).

- [5] K. Sánchez, I. Aguilera, P. Palacios y P. Wahnón, “Assessment through first-principles calculations of an intermediate-band photovoltaic material based on Ti-implanted silicon: Interstitial versus substitutional origin”, *Phys. Rev. B* **79**, 165203 (2009).
- [6] P. Tsouroutas, D. Tsoukalas, I. Zergioti, N. Cherkashin y A. Claverie, “Modelling and experiments on diffusion and activation of phosphorous in germanium”, *Journal of Applied Physics* **105**, 094910.1 – 7 (2009).
- [7] E. H. Lin, G. Karunasiri, S. J. Chua, Z. X. Shen, H. Wong, K. L. Pey, K. H. Lee y L. Chan, “Characterization of titanium silicide by Raman spectroscopy for submicron IC processing”, *Microelectronic Engineering* **43 – 44**, 611 – 7 (1998).
- [8] B. Chenevier, O. Chaix-Pluchery, I. Matko, R. Madar y F. La Via, “Structural investigations of the C49-C54 transformation in TiSi_2 thin films”, *Microelectronic Engineering* **55**, 115 – 22 (2001).
- [9] S. Y. Chen, Z. X. Shen, S. Y. Xu, C. K. Ong, A. K. See y L. H. Chan, “Excimer láser-induced Ti Silicidation to eliminate the fine-line effect for integrated circuit device fabrication”, *Journal of the Electrochemical Society* **149**, G609 – 12 (2002).
- [10] R. J. Nemanich, R. W. Fiordalice y H. Jeon, “Raman scattering characterization of titanium silicide formation”, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **25**, 997 – 1002 (1989).
- [11] A. Segmüller, “Characterization of epitaxial films by grazing-incidence X-ray diffraction”, *Thin Solid Films* **154**, 33 – 42 (1987).
- [12] S. Hocine y D. Mathiot, “Titanium diffusion in silicon”, *Applied Physics Letters* **53**, 1269 – 71 (1988).
- [13] D. Mathiot y D. Barbier, “Solubility enhancement of metallic impurities in silicon by rapid thermal annealing”, *Journal of Applied Physics* **69**, 3878 – 81 (1991).
- [14] M. Tabbal, T. Kim, J. M. Warrender, M. J. Aziz, B. L. Cardozo y R. S. Goldman, “Formation of single crystal sulfur supersaturated silicon based junctions by pulsed láser melting”, *J. Vac. Sci. Tech. B* **25**, 1847 – 52 (2007).
- [15] A. Luque, A. Martí, E. Antolín y C. Tablero, “Intermediate band versus levels in non-radiative recombination”, *Physica B* **382**, 320 – 7 (2006).
- [16] B. A. van Brussel y J. Th. M. De Hosson, “Glancing angle X-ray diffraction: a different approach”, *Applied Physics Letters* **64**, 1585 – 7 (1994).
- [17] P. Colombi, P. Zanola, E. Bontempi, R. Roberti, M. Gelfi y L. E. Depero, “Glancing-incidence X-ray diffraction for depth profiling of polycrystalline layers”, *Journal of Applied Crystallography* **39**, 176 – 9 (2006).
- [18] M. Nauer, K. Ernst, W. Kautek y M. Neumann-Spallart, “Depth profile characterization of electrodeposited multi-thin-film structures by low angle of incidence X-ray diffractometry”, *Thin Solid Films* **489**, 86 – 93 (2005).
- [19] C.-C. Kuo, “Observation of explosive crystallization during excimer láser annealing using in situ time-resolved optical reflection and transmission measurements”, *Journal of Materials Processing Technology* **209**, 2978 – 85 (2009).
- [20] G. J. Galvin, M. O. Thompson, J. W. Mayer, R. B. Hammond, N. Paulter y P. S. Peercy, “Measurement of the velocity of the crystal-liquid interface in pulsed láser annealing of Si”, *Physical Review Letters* **48**, 33 – 6 (1982).
- [21] T. G. Kim, J. M. Warrender y M. J. Aziz, “Strong sub-band-gap infrared absorption in silicon supersaturated with sulfur”, *Applied Physics Letters* **88**, 241902.1 – 3 (2006).
- [22] M. H. Clark y K. S. Jones, “Strain compensation in boron-indium coimplanted láser thermal processed silicon”, *Journal of Applied Physics* **97**, 093525.1 – 4 (2005).
- [23] S. R. Wilson, W. M. Paulson, R. B. Gregory, G. Tam, C. W. White, B. R. Appleton, A. K. Rai y P. P. Pronko, “Thermal stability of electrically active dopants in láser annealed silicon films”, *Journal of Applied Physics* **54**, 5004 – 13 (1983).
- [24] R. T. Young, R. F. Wood, J. Narayan, C. W. White y W. H. Christie, “Pulsed láser techniques for solar cell processing”, *IEEE Transactions on Electron Devices* **27**, 807 – 15 (1980).

EFECTO HALL EN UNA BICAPA EN CONFIGURACIÓN DE VAN DER PAUW

4.1 INTRODUCCIÓN

Para el análisis eléctrico de las muestras de Si implantadas con Ti en altas dosis y recocidas con PLM, en este capítulo se desarrollará un modelo teórico de la caracterización de una bicapa en la configuración de van der Pauw. Se obtendrán expresiones para las propiedades de transporte eléctrico más importantes y se analizarán los resultados obtenidos para poder aplicarlos en los siguientes capítulos.

4.2 RELACIÓN ENTRE LA RESISTENCIA DE HOJA Y LA RESISTENCIA DE UNA LÁMINA CUADRADA

En este apartado se describirá un método para calcular la resistencia de una muestra laminar cuadrada, vista desde dos contactos de la configuración de van der Pauw, ya sean contiguos (ver figura 4.1.a) u opuestos (ver figura 4.1.b). El resultado de este análisis se usará en el siguiente apartado para el estudio de la configuración de van der Pauw.

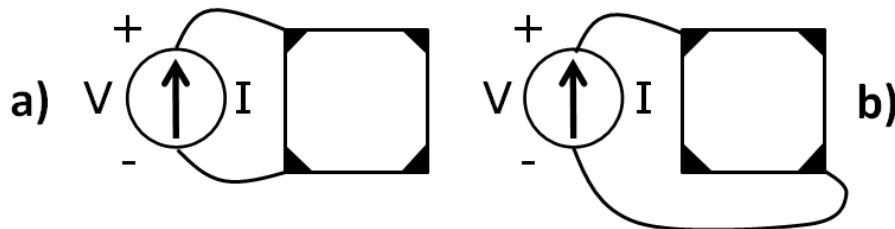


Figura 4.1 Esquema para calcular la resistencia de una muestra laminar cuadrada vista desde los contactos de la configuración de van der Pauw.

El cálculo de esta resistencia no tiene solución analítica conocida, y por ello se diseñó un modelo de elementos concentrados en el simulador PSpice. Se construyó una malla de resistencias como la de la figura 4.2, en la que las resistencias interiores tienen un valor R , y las exteriores un valor $2R$. Cada elemento resistivo representa la resistencia del área rectangular definida por la distancia entre sus nodos. De esta forma, las resistencias de los bordes deben de tener un valor doble, ya que el área al que representan es la mitad [1, 2]. Por definición, la resistencia de hoja de la lámina a la que el modelo representa debería ser R , aunque como se verá, el resultado de la simulación tendrá cierto error en el cálculo de dicha resistencia de hoja, error que disminuye a medida que el número de resistencias en la malla aumenta.

En la figura 4.2 se muestra una malla con 40 resistencias, aunque por simplicidad se usará la nomenclatura $N \times N$, donde N es el número de resistencias en cada lado la malla. Así, la malla de la figura 4.2 es una malla de 4×4 . En la simulación se introdujo una corriente por los nodos en las esquinas y se midió la tensión en dichos nodos y también en los nodos de las esquinas opuestas, como se representa en la figura 4.2. También por simplicidad, se escogió el valor $R = 1 \Omega$, con lo que la resistencia de hoja de la malla debería ser de $1 \Omega/\square$. La corriente introducida en la malla fue de 1 A. Usando la ecuación 2.15 se puede calcular la resistencia de hoja de la malla.

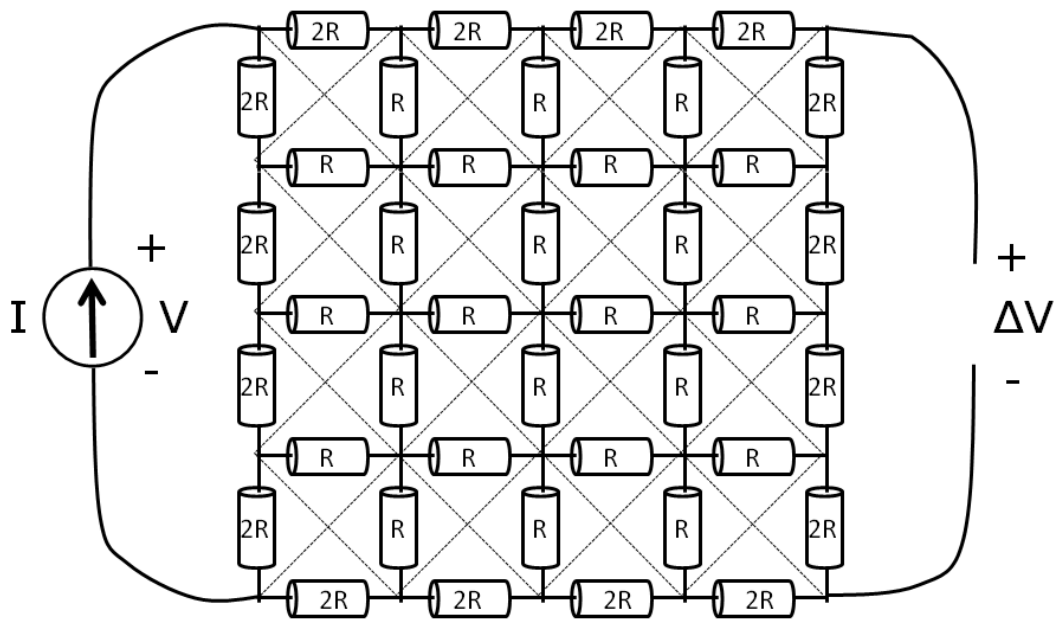


Figura 4.2 Representación de la malla de resistencias usada en PSpice para estimar la relación entre resistencia vista desde los contactos en configuración de van der Pauw y la resistencia de hoja de la muestra.

Malla	ΔV	R_s	Error en R_s (%)
3x3	2,333	1,509	50,915
4x4	2,871	1,229	22,998
5x5	3,247	1,123	12,348
6x6	3,536	1,076	7,635
7x7	3,770	1,052	5,233
9x9	4,138	1,028	2,876
11x11	4,424	1,017	1,788
13x13	4,656	1,012	1,244
15x15	4,852	1,008	0,882
17x17	5,024	1,007	0,701
19x19	5,174	1,007	0,701

Tabla 4.1 Resultados de las simulaciones para el cálculo del error en la estimación de la resistencia de hoja.

En la tabla 4.1 se resumen los resultados del primer grupo de simulaciones. Se han ido construyendo mallas progresivamente más grandes para estimar el error en el cálculo de la resistencia de hoja con éste método, empezando por una malla de 3x3 y llegando a una malla de 19x19. Conforme la malla aumenta de tamaño, la resistencia de hoja se acerca a su valor real de $1\Omega/\square$, y se observa un valor de hasta un 50% de error cuando la malla es pequeña. Para mallas de 19x19 el error es despreciable.

Usando una malla de 19x19, se ha caracterizado el error en la medida de la resistividad en función del tamaño del contacto. En la topología usada experimentalmente se han evaporado contactos triangulares en las esquinas de muestras cuadradas. Para simular esta configuración se han ido cortocircuitando grupos de resistencias, aumentando progresivamente el tamaño de los contactos (ver figura 4.3). Asumiendo que todos los contactos son iguales y que la corriente de 1 A se introduce entre dos contactos contiguos, como en la figura 4.2, se obtienen los resultados de la tabla 4.2.

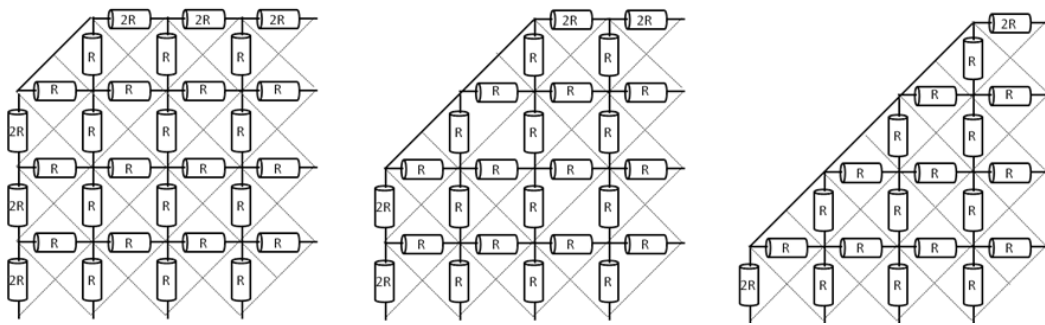


Figura 4.3 Representación del aumento progresivo del tamaño del contacto en la simulación de PSpice.

Contacto	d_1/d_2	ΔV	$V/\Delta V$	R_s	Error en R_s (%)	α	β
1x1	19,00	0,222	23,306	1,006	0,610	5,174	5,394
2x2	9,50	0,222	10,785	1,004	0,429	2,390	2,610
3x3	6,33	0,220	8,623	0,999	-0,115	1,901	2,140
4x4	4,75	0,217	7,114	0,983	-1,746	1,542	1,711
5x5	3,80	0,210	5,981	0,951	-4,919	1,255	

Tabla 4.2 Resultados de las simulaciones para el cálculo de la relación entre resistencia vista desde los contactos en configuración de van der Pauw y la resistencia de hoja de la muestra.

La estimación de la resistencia de hoja es bastante buena en todos los casos, ya que la malla es de 19x19, aunque se aprecia que conforme el tamaño de contacto aumenta el error también lo hace [3]. El factor α determina la relación entre la resistencia vista entre dos contactos contiguos (figura 4.1.a) y la resistencia de hoja, es decir $R_p = \alpha R_s$, mientras que el factor β es análogo a α pero para cuando la resistencia se mide desde dos contactos opuestos (figura 4.1.b). Se observa que β es ligeramente superior a α pero los dos valores están en el

mismo orden. En la segunda columna se muestra la relación entre el tamaño de la malla y el tamaño del contacto (d_1/d_2), que será el parámetro a relacionar con las muestras experimentales para estimar α y β . En dichas muestras la relación entre el tamaño de la muestra y el tamaño del contacto es de aproximadamente 7.

4.3 MODELO DE UNA BICAPA EN CONFIGURACIÓN VAN DER PAUW

Sea una muestra cuadrada, delgada, homogénea y simplemente conexa. La muestra está compuesta por 2 capas con propiedades diferentes, siendo la capa superficial, o capa 1, mucho más delgada que capa 2, o sustrato. En este caso la capa superficial se forma por implantación iónica. Esta muestra cumple los requisitos para ser caracterizada por el método de van der Pauw. Para ello, se realizan 4 contactos triangulares en las 4 esquinas de la muestra. Para la medida de la resistividad se hace pasar una corriente entre dos contactos contiguos, como puede verse en la figura 4.4. La corriente fluye desde el contacto de entrada hasta el contacto de salida, pasando por la capa 1, y pasando por la capa 2. En general, las líneas equipotenciales serán perpendiculares a la superficie de la muestra, de tal forma que las corrientes en ambas capas serán paralelas a dicha superficie. Esto deja de cumplirse únicamente en las zonas bajo los contactos y en la interfaz entre las dos capas, donde las líneas equipotenciales tendrán una forma un poco más complicada.

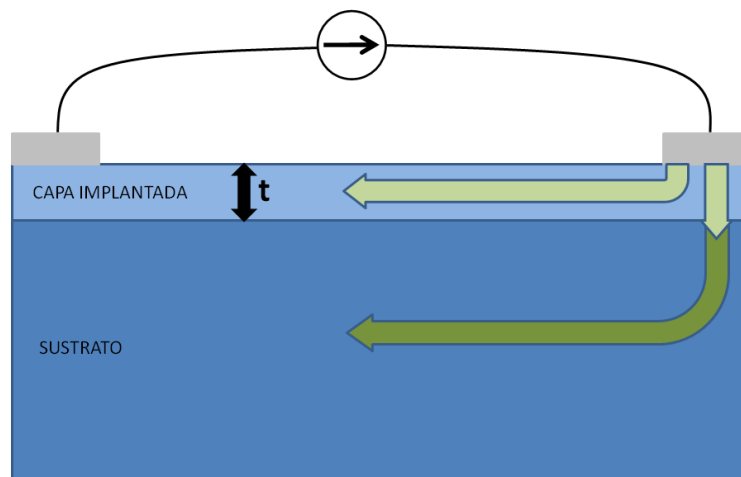


Figura 4.4 Representación de un corte transversal de una muestra en configuración de van der Pauw. Se especifican los diferentes caminos de corriente considerados en el modelo teórico.

La componente de corriente que llega a la capa 2 ha de pasar inevitablemente por la capa 1. Se define la resistencia desde el contacto hasta la capa 2 como $R_t/2$, ya que la corriente tendrá que pasar dos veces por ese camino, una al entrar y otra al salir de la muestra, siendo la resistencia total igual a R_t . El valor de la resistencia transversal R_t dependerá de las propiedades

de transporte de la capa 1, del tamaño del contacto, y de la resistencia transversal de la interfaz entre la capa 1 y la capa 2.

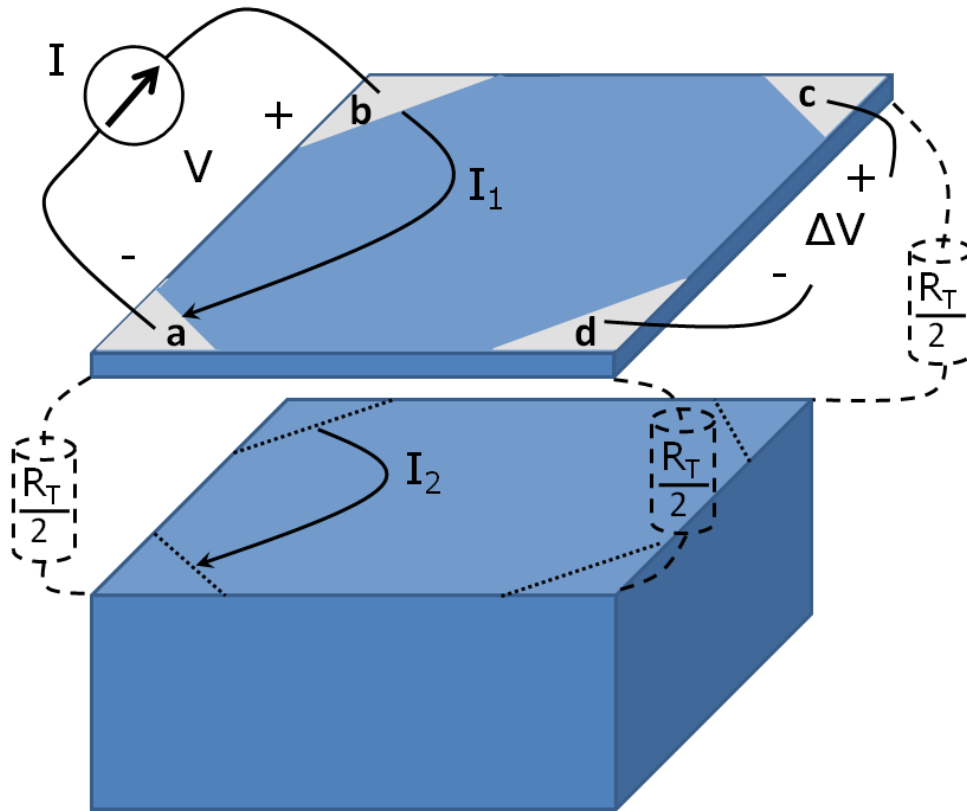


Figura 4.5 Modelo de la bicapa en configuración de van der Pauw.

En la figura 4.5 se representa un esquema de la configuración de van der Pauw para la muestra considerada, donde se han separado las dos capas, dejándolas únicamente conectadas por las resistencias $R_t/2$. Hay que comentar que las resistencias $R_t/2$ también modelarían la resistencia entre la capa 1 y la capa 2 en toda la muestra, no solo bajo los contactos. Por lo tanto, la configuración con resistencias transversales entre los contactos y la capa 2 debería ser equivalente a la bicapa original. Como se ha comentado, en general, las líneas equipotenciales serán perpendiculares a la superficie de la muestra excepto bajo los contactos y en la interfaz entre las dos capas. Debido a esto, habrá corrientes de una capa a otra, no solo bajo los contactos, sino también en la interfaz. La resistencia $R_t/2$ modelará estos mecanismos.

Por último, para completar el modelo, se deberían considerar también las resistencias de los contactos. En una medida a 4 puntas, los efectos de las resistencias de los contactos se minimizan, de tal forma que si se introduce una determinada corriente entre dos contactos (a y b en la figura 4.5) y se mide la tensión generada entre otros dos (c y d en la figura 4.5), dichas resistencias pueden obviarse. Esta es la principal ventaja del método de van der Pauw. No obstante, los efectos de las resistencias de los contactos dependerán de la calidad de los equipos,

es decir, de la impedancia de entrada del voltímetro y de la máxima tensión que pueda proporcionar la fuente de corriente.

Un caso especial es el de los contactos por los que se inyecta la corriente. En esos contactos también se suele realizar una medida de la tensión, y debido a que la medida es a 2 puntas, los efectos de una alta resistencia de contacto pueden ser importantes en la medida de dicha tensión. Suponiendo una fuente corriente y un voltímetro ideales, se introducirá en el modelo una resistencia de valor $R_c/2$ en los contactos a y b, en serie con la fuente de corriente, de tal forma que la resistencia total de los contactos sea R_c . Esta resistencia de contacto también modelaría la resistencia de los hilos de medida, ya que la tensión se mide a través de los mismos hilos por los que se introduce la corriente.

En la figura 4.6 se puede ver el circuito equivalente del modelo completo. El circuito de la figura 4.6.a representa la fuente de corriente externa a la muestra, las resistencias de los contactos a y b (R_c), las resistencias transversales entre los contactos y la capa 2 (R_t), y las resistencias de las capas 1 y 2 vistas desde dos contactos contiguos (R_{p1} y R_{p2}). Como se vio en el apartado anterior, estas resistencias dependen de la resistencia de hoja de la capa de la forma $R_p = \alpha R_s$, donde el factor α depende de la relación entre el tamaño de los contactos y el tamaño de la muestra. En el caso de que la capa superficial sea muy delgada, el factor α para una y otra capa, α_1 y α_2 , deberían ser prácticamente iguales, ya que las equipotenciales bajo el contacto real serían prácticamente iguales en la superficie de una y de otra capa, por lo que el tamaño de un supuesto contacto virtual que determinaría el valor de α_2 en la capa 2 sería el mismo que el del contacto real (ver figura 4.5). Así pues, se asumirá a partir de ahora que $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$.

4.3.1 RESISTENCIA DE HOJA DE UNA BICAPA

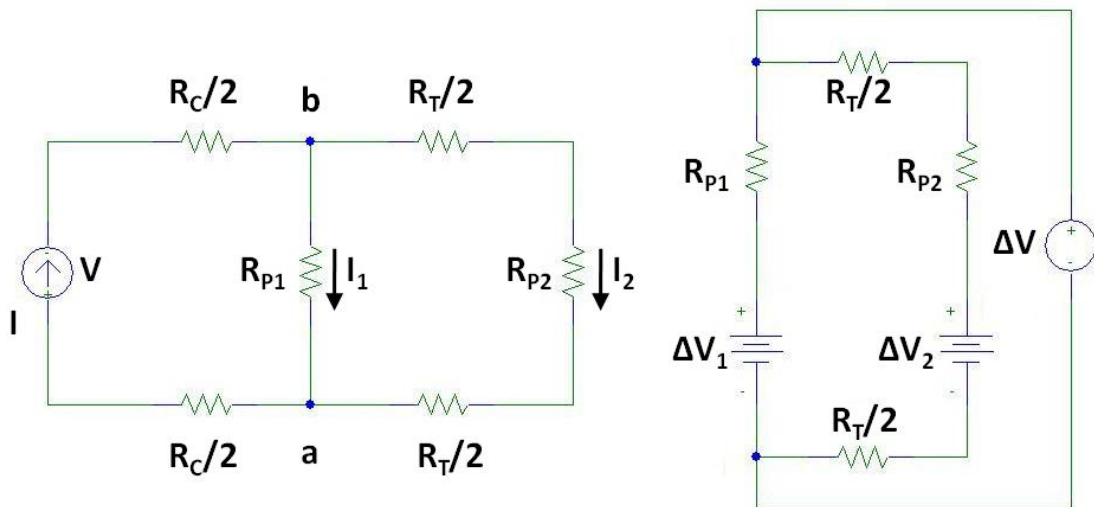


Figura 4.6 Circuito equivalente del modelo de la bicapa en configuración de van der Pauw.

El circuito de la figura 4.6.b representa la resistencia de la muestra vista desde los contactos c y d, determinada por las resistencias R_{p1} y R_{p2} , las resistencias transversales entre los contactos y la capa 2, la diferencia de potencial generada en la capa 1 (ΔV_1), y la diferencia de potencial generada en la capa 2 (ΔV_2). La diferencia de potencial ΔV en los contactos c y d se produce cuando se introduce una corriente por los contactos a y b, y dependerá de las diferencias de potencial generadas en cada capa [4]. En general $\Delta V_1 \neq \Delta V_2$ excepto cuando las resistencias transversales entre los contactos c y d son nulas. Si las resistencias $R_t/2$ fueran nulas, la corriente inyectada en cada capa sería inversamente proporcional a su resistencia de hoja, y se obtendría $\Delta V_1 = \Delta V_2$.

La relación entre la corriente introducida por los contactos a y b y la tensión en bornes de la fuente de corriente viene determinada por:

$$I = V \left[\frac{R_{p1} + R_t + R_{p2}}{R_{p1}(R_t + R_{p2}) + R_c(R_{p1} + R_t + R_{p2})} \right] \quad (4.1)$$

La corriente en la capa 1 es:

$$I_1 = I \frac{R_t + R_{p2}}{R_{p1} + R_t + R_{p2}} \quad (4.2)$$

Y la corriente en la capa 2:

$$I_2 = I \frac{R_{p1}}{R_{p1} + R_t + R_{p2}} \quad (4.3)$$

Siempre teniendo en cuenta que $I = I_1 + I_2$. Una forma más conveniente de especificar estas corrientes sería:

$$I_1 = I \left(\frac{G_{p1}}{G_{p1} + G_{p2}F} \right) \quad (4.4)$$

$$I_2 = I \left(\frac{G_{p2}F}{G_{p1} + G_{p2}F} \right) \quad (4.5)$$

Donde $G_{p1} = 1/R_{p1}$ y $G_{p2} = 1/R_{p2}$. La función F es:

$$F = \frac{G_t}{G_t + G_{p2}}, \quad 0 \leq F \leq 1 \quad (4.6)$$

Con $G_t = 1/R_t$. La función F depende de la resistencia transversal entre los contactos y la capa 2, de tal forma que si dicha resistencia es despreciable, es decir si $R_t \ll R_{p2}$, la función tomará el valor $F = 1$. Con este valor, la corriente total se dividirá entre la capa 1 y la capa 2

dependiendo de sus resistencias de hoja, y las dos capas podrían considerarse en paralelo. Por otro lado, si la resistencia transversal es extremadamente alta, en el límite $R_t \rightarrow \infty$, la función F tomará el valor $F = 0$, y toda la corriente pasará entonces por la capa 1 exclusivamente. Se denominará a la función F función de desacoplo, ya que sus valores límite determinan si las dos capas están en paralelo o si la capa 2 está desacoplada de la capa 1, quedando tan solo la capa superficial para el análisis, ya que es la única capa contactada directamente.

En cuanto a la resistencia de los contactos, si ésta resulta ser despreciable, es decir si $R_c = 0$, entonces:

$$I = V[G_{p1} + G_{p2}F] \quad (4.7)$$

$$I_1 = VG_{p1} \quad (4.8)$$

$$I_2 = VG_{p2}F \quad (4.9)$$

En primer lugar se realizará el análisis de la estructura para hallar la expresión que determine la resistencia de hoja de la bicapa. Por lo tanto, para relacionar el análisis del circuito de la figura 4.6.a con el de la figura 4.6.b, se usarán las expresiones de van der Pauw [5]. Las resistencias de hoja de cada capa por separado vendrán determinadas por:

$$R_{s1} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V_1}{I_1} \quad (4.10)$$

$$R_{s2} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V_2}{I_2} \quad (4.11)$$

Del circuito de la figura 4.6.b, se puede obtener la diferencia de potencial medida en los contactos c y d:

$$\Delta V = \Delta V_1 + (\Delta V_2 - \Delta V_1) \frac{R_{p1}}{R_{p1} + R_{p2} + R_t} \quad (4.12)$$

Introduciendo la función F , y expresando las conductancias:

$$\Delta V = \frac{\Delta V_1 G_{p1} + \Delta V_2 G_{p2} F}{G_{p1} + G_{p2} F} \quad (4.12)$$

Cuando la resistencia R_t es muy alta y la función F tiende a cero, la capa 2 está desacoplada, por lo que la diferencia de potencial en los contactos c y d es simplemente igual a la diferencia de potencial en la capa 1. Por otro lado, cuando $F = 1$, la tensión ΔV medida es un promedio de las diferencias de potencial de cada capa ponderadas con las conductancias. Introduciendo en la ecuación 4.12 los valores de ΔV_1 y de ΔV_2 a partir de las ecuaciones 4.10 y 4.11 se llega a:

$$\Delta V = \frac{\ln 2}{\alpha \pi} \frac{I_1 + I_2 F}{G_{p1} + G_{p2} F} \quad (4.13)$$

Usando las ecuaciones 4.4 y 4.5 se obtiene:

$$\Delta V = I \frac{\ln 2}{\pi} \frac{G_{s1} + G_{s2} F^2}{(G_{s1} + G_{s2} F)^2} \quad (4.14)$$

Usando la expresión de van der Pauw para el cálculo de la resistencia de hoja, como en las ecuaciones 4.10 o en la 4.11:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V}{I} = \frac{G_{s1} + G_{s2} F^2}{(G_{s1} + G_{s2} F)^2} \quad (4.15)$$

Como puede verse, la expresión calculada para la resistencia de hoja de la bicapa no depende de las resistencias de los contactos. Además, para valores límite de la función F la expresión 4.15 tampoco depende del valor de α . En cambio, cuando $F \neq 0$ o $F \neq 1$, R_s dependerá del valor de α precisamente porque va incluido en la función F . Cuando $F = 1$, o lo que es lo mismo, cuando las dos capas estén perfectamente acopladas, la resistencia de hoja medida sería el paralelo de las resistencias de hoja de las dos capas. Cuando $F = 0$, es decir, cuando la capa 2 esta desacoplada, lo que se medirá será la resistencia de hoja de la capa 1.

4.3.2 RELACIÓN DE TENSIONES EN LA MEDIDA DE LA RESISTIVIDAD DE UNA BICAPA

Como se verá en los siguientes capítulos, se puede obtener información muy valiosa de la función que relaciona la tensión en bornes de la fuente de corriente y la tensión medida en la configuración de van der Pauw. Para el cálculo de la relación de tensiones $V/\Delta V$ se usará la ecuación 4.1 para obtener:

$$V = I \left(\frac{1}{G_{p1} + G_{p2} F} + R_c \right) \quad (4.16)$$

Relacionando las ecuaciones 4.14 y 4.16 el resultado es:

$$\frac{V}{\Delta V} = \frac{\pi}{R_s \ln 2} \left[\frac{\alpha}{G_{s1} + G_{s2} F} + R_c \right] \quad (4.17)$$

La relación anterior puede utilizarse para caracterizar la calidad de los contactos. Para los valores límite de la función F , es decir, para $F = 0$ (medida únicamente de la capa superficial) o para $F = 1$ (dos capas en paralelo), se obtiene:

$$\frac{V}{\Delta V} = \frac{\pi}{\ln 2} \left[\alpha + \frac{R_c}{R_s} \right] \quad (4.18)$$

La relación 4.18 es válida también cuando se mide una estructura formada tan solo por una capa, en vez de una bicapa, ya que sería un caso análogo al de una bicapa con la capa 2 desacoplada. Si las resistencias de los contactos resultan ser despreciables, es decir, si los contactos son buenos, $R_c = 0$ (en realidad bastaría con que $R_s \gg R_c$), y por lo tanto:

$$\frac{V}{\Delta V} = \frac{\alpha \pi}{\ln 2} \quad (4.19)$$

Por el contrario, si las resistencias de los contactos son altas, el valor de la relación $V/\Delta V$ aumentaría con respecto al valor de 4.19. El valor calculado con la ecuación 4.19 sería el resultado de una medida ideal, no obstante, en una caracterización experimental, se esperaría que la medida de la relación $V/\Delta V$ arrojará un resultado cercano al de la ecuación 4.19 si los contactos son buenos. No idealidades tales como que los contactos no fueran todos iguales, o que la muestra no sea exactamente cuadrada, harían variar el valor de α . Por otro lado, aún siendo las resistencias de los contactos despreciables, el valor de la resistencia transversal R_t podría modificar $V/\Delta V$. Si $R_c = 0$ y $0 < F < 1$:

$$\frac{V}{\Delta V} = \frac{\alpha \pi}{\ln 2} \left[\frac{G_{s1} + G_{s2}F}{G_{s1} + G_{s2}F^2} \right] \quad (4.20)$$

Es decir, que si las dos capas no están perfectamente en paralelo o perfectamente desacopladas, se dará una situación intermedia en la que $V/\Delta V$ será siempre mayor que su valor ideal. La ventaja de la utilización de la relación $V/\Delta V$ para caracterizar los contactos es que consiste simplemente en la medida de dos tensiones, que de todas formas se suelen medir al caracterizar el efecto Hall con el método de van der Pauw. Un resultado interesante inferido directamente de la ecuación 4.18, es que la resistencia de los contactos afectará más a la relación $V/\Delta V$ para resistencias de hoja bajas.

4.3.3 MOVILIDAD DE UNA BICAPA

En la caracterización del efecto Hall usando la configuración de van der Pauw, se impone una corriente entre dos contactos opuestos (por ejemplo contactos a y c en la figura 4.5), se aplica un campo magnético transversalmente a la muestra, y se mide la tensión generada (tensión Hall) entre los otros dos contactos (por ejemplo contactos b y d en la figura 4.5). La resistencia vista entre dos contactos opuestos, tanto para la capa 1 como para la capa 2, se puede definir como $R_p = \beta R_s$, como se vio en el segundo apartado de este capítulo. De nuevo se supondrá que $\beta_1 = \beta_2 = \beta$ al ser la capa 1 muy delgada.

Los circuitos equivalentes usados para caracterizar el efecto Hall son los mismos usados para caracterizar la resistividad, aunque habrá que tener en cuenta que $\alpha \neq \beta$ y que la tensión generadas en bornes de los contactos b y d, es decir, ΔV , es precisamente la tensión Hall, por lo que se denominará en este caso ΔV_{HALL} . Del circuito de la figura 4.6.b se obtiene la relación análoga a la de la ecuación 4.12:

$$\Delta V_{HALL} = \frac{\Delta V_{HALL1} G_{p1} + \Delta V_{HALL2} G_{p2} F}{G_{p1} + G_{p2} F} \quad (4.21)$$

Donde ΔV_{HALL1} y ΔV_{HALL2} son las tensiones Hall de las capas 1 y 2. Dichas tensiones se pueden expresar como en la ecuación 2.12:

$$\Delta V_{HALL1} = -\mu_1 I_1 B R_{s1} = \frac{-\mu_1 I_1 B}{\beta G_{p1}} \quad (4.22)$$

$$\Delta V_{HALL2} = -\mu_2 I_2 B R_{s2} = \frac{-\mu_2 I_2 B}{\beta G_{p2}} \quad (4.23)$$

Donde μ_1 y μ_2 son las movilidades de la capa 1 y la capa 2, respectivamente, B es el campo magnético, y R_{s1} y R_{s2} son las resistencias de hoja de la capa 1 y 2, respectivamente. La función F fue definida en la ecuación 4.6, siendo dependiente de G_{p2} . En el caso del cálculo de la movilidad, G_{p2} depende de β , y no de α , por lo que en general, la función F del cálculo de la resistencia de hoja será distinta de la función F del cálculo de la movilidad. No obstante, dado que β y α tienen valores muy próximos, y que en la práctica el valor de F está determinado principalmente por el valor de R_t , se asumirá que las dos funciones F son iguales.

Usando las relaciones 4.4 y 4.5, 4.22 y 4.23, en 4.21 se obtiene:

$$\Delta V_{HALL} = -BI \frac{\mu_1 G_{s1} + \mu_2 G_{s2} F}{(G_{s1} + G_{s2} F)^2} \quad (4.24)$$

Por último, con la expresión 4.24 y la resistencia de hoja de la bicapa, expresada en la ecuación 4.15, se puede obtener la movilidad de la bicapa usando de nuevo la ecuación 4.12:

$$\mu = -\frac{\Delta V_{HALL}}{IBR_s} = \frac{\mu_1 G_{s1} + \mu_2 G_{s2} F}{G_{s1} + G_{s2} F^2} \quad (4.25)$$

La movilidad equivalente de la bicapa es una movilidad efectiva, resultado de la relación entre las movilidades de las dos capas y sus resistividades. Es interesante verificar que la movilidad calculada para la bicapa es independiente de los factores α y β cuando las dos capas están perfectamente en paralelo o perfectamente desacopladas ($F = 1$ o $F = 0$). Además, según el

modelo, la movilidad equivalente no depende de las resistencias de los contactos. Esto último, de nuevo es consecuencia de realizar una medida a 4 puntas.

4.3.4 CONCENTRACIÓN DE HOJA DE PORTADORES DE UNA BICAPA

A partir de las ecuaciones 4.15 y 4.25 se puede obtener directamente la concentración efectiva de hoja de portadores de la bicapa:

$$n_s = \frac{1}{qR_s\mu} = \frac{1}{q} \frac{(G_{s1} + G_{s2}F)^2}{\mu_1 G_{s1} + \mu_2 G_{s2}F} \quad (4.29)$$

Donde q es la carga del electrón. La ecuación 4.29 determina la concentración efectiva de hoja de los portadores en la bicapa, que no es más que una concentración aparente, que depende de las propiedades de las dos capas.

4.3.5 PROPIEDADES DE TRANSPORTE CON VARIOS TIPOS DE PORTADORES

En algunos casos puede ser necesario considerar varios tipos de portadores en un material. Si hay varios portadores en una misma capa, tanto la resistencia de hoja como la movilidad de esa capa podrían verse como la resistencia de hoja y la movilidad de una bicapa en la que $R_t = 0$ ($F = 1$). Si se supone que la capa superficial tiene 2 tipos de portadores, huecos y electrones, a partir de las ecuaciones 4.15 y 4.25 se podría obtener la resistencia de hoja y la movilidad de dicha capa superficial:

$$R_{s1} = \frac{1}{G_{se1} + G_{sh1}} \quad (4.30)$$

$$\mu_1 = \frac{\mu_{h1}G_{sh1} - \mu_{e1}G_{se1}}{G_{sh1} + G_{se1}} \quad (4.31)$$

Donde μ_{h1} y μ_{e1} son las movilidades de los huecos y los electrones, respectivamente, y G_{sh1} y G_{se1} son las conductancias de hoja de huecos y electrones. Lógicamente los huecos y los electrones tienen carga contraria, de ahí el signo negativo en el numerador de la ecuación 4.31. El signo de la movilidad resultante en la capa 1 dependerá de los valores concretos de las movilidades y las conductancias.

Si ahora se considera una bicapa en la que la capa superficial hay 2 tipos de portadores, huecos y electrones, la resistencia de hoja y la movilidad de la bicapa serían:

$$R_s = \frac{G_{sh1} + G_{se1} + G_{s2}F^2}{(G_{sh1} + G_{se1} + G_{s2}F)^2} \quad (4.32)$$

$$\mu = \frac{\mu_{h1}G_{sh1} - \mu_{e1}G_{se1} + \mu_2G_{s2}F}{G_{sh1} + G_{se1} + G_{s2}F^2} \quad (4.33)$$

La movilidad de la segunda capa podría ser positiva o negativa dependiendo del tipo de semiconductor del sustrato. La concentración equivalente de la bicapa podría obtenerse de la misma forma que en la ecuación 4.29:

$$n_s = \frac{1}{qR_s\mu} = \frac{1}{q} \frac{(G_{sh1} + G_{se1} + G_{s2}F)^2}{\mu_{h1}G_{sh1} - \mu_{e1}G_{se1} + \mu_2G_{s2}F} \quad (4.34)$$

4.4 CONCLUSIONES

- Se ha desarrollado un modelo para la caracterización de una bicapa en configuración de van der Pauw, obteniendo expresiones para la resistencia de hoja, la movilidad Hall y la concentración de hoja de portadores. Estas expresiones dependen de las propiedades de transporte eléctrico de cada capa y de una función de desacoplo.
- La función de desacoplo, que depende mayormente de la resistencia transversal entre los contactos y el sustrato, tiene un valor de $F = 0$ cuando el sustrato esta desacoplado de la capa superficial. En ese caso, la medida de la bicapa tendría el mismo resultado que la medida de la capa superficial por separado. Por otro lado, cuando la función de desacoplo tiene un valor de $F = 1$, las dos capas están perfectamente acopladas y la medida sería equivalente al paralelo de las dos capas.
- Se ha obtenido una expresión para la relación de la tensión en bornes de la fuente de corriente y la tensión en los contactos opuestos en la configuración de van der Pauw. Esta relación puede ser muy valiosa a la hora de caracterizar la calidad de los contactos.

REFERENCIAS

- [1] R. Chwang, B. J. Smith y C. R. Crowell, “Contact size effect on the van der Pauw method for resistivity and Hall coefficient measurement”, *Solid-State Electronics* **17**, 1217 – 27 (1974).
- [2] D. W. Koon, “Nonlinearity of resistive impurity effects on van der Pauw measurements”, *Review of Scientific Instruments* **77**, 094703.1 – 4 (2006).
- [3] W. Versnel, “Analysis of symmetrical van der Pauw structures with finite contacts”, *Solid-State Electronics* **21**, 1261- 8 (1978).
- [4] R. L. Petritz, “Theory of an experiment for measuring the mobility and density of carriers in the space-charge region of a semiconductor surface”, *Physical Review* **110**, 1254 – 62 (1958).
- [5] L. J. van der Pauw, “A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discsof arbitrary shape”, *Phillips Research Reports* **13**, 1 – 9 (1958).

CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

5.1 INTRODUCCIÓN

Para analizar las propiedades de transporte eléctrico de las muestras de Si implantado con Ti en altas dosis y posteriormente recocidas con PLM se realizaron medidas de resistividad y de efecto Hall en la configuración de van der Pauw a temperatura variable. En este capítulo se analizarán los principales resultados de estas medidas. Además, se presentarán dos modelos del comportamiento eléctrico de dichas muestras, el primero basado en un entorno de simulación de semiconductores y el segundo basado en un desarrollo analítico.

5.2 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA A TEMPERATURA AMBIENTE

El primero de los resultados extraído de las medidas eléctricas a temperatura ambiente es que todas las muestras medidas resultan ser tipo n, independientemente de la dosis de implantación de Ti e independientemente de los parámetros del recocido PLM. El Ti está considerado como un centro profundo en Si [1], y se le han atribuido diferentes niveles a diferentes profundidades dentro del bandgap [2 – 4]. Algunos de esos centros resultan ser donores y otros aceptores, no obstante, en el contexto de la formación de una banda de impurezas, habría que analizar qué tipo de conducción, mediante electrones o mediante huecos, se da en dicha banda.

Por otro lado, teóricamente se ha determinado que cuando la concentración de una impureza es alta, la energía de ionización no tiene por qué corresponderse con la energía de ionización de la misma impureza en concentraciones bajas [5]. Aunque la cantidad de referencias en las que se estudia al Si impurificado con Ti es amplia [6], se hace necesaria una medida del nivel energético del Ti en Si a altas concentraciones, ya que en todas esas referencias la concentración de Ti se encuentra por debajo del límite de solubilidad sólida [7]. La posición del nivel del Ti se estimará al analizar los resultados de la caracterización eléctrica a temperatura variable.

En la figura 5.1 se representa la resistencia de hoja a 300 K medida en las muestras implantadas y recocidas con un pulso de 0.8 J/cm^2 , en función de la dosis de implantación, con dosis entre 10^{13} cm^{-2} y 10^{16} cm^{-2} . Además, como referencia se muestra la resistencia de hoja del Si de referencia (sustrato). Debido a la dispersión de los parámetros eléctricos entre las diferentes obleas suministradas por el fabricante, se especifican 2 valores límites medidos para la resistencia de hoja de la referencia.

Se observa como para dosis bajas (10^{13} cm^{-2} y 10^{14} cm^{-2}) la resistencia de hoja de la bicapa es exactamente la misma que la del sustrato, concluyendo que la dosis de implantación en la capa superficial es demasiado baja como para afectar a la resistencia de hoja de la bicapa. No obstante, a partir de una dosis de 10^{15} cm^{-2} la resistencia de hoja decrece conforme aumenta la dosis, hasta que para una dosis de implantación de 10^{16} cm^{-2} , la resistencia de hoja de la bicapa es aproximadamente un orden de magnitud menor que la de la referencia. La capa implantada tiene un espesor en el orden de unas pocas decenas de nanómetros frente a las 300 μm del sustrato, y esta delgada capa parece modificar drásticamente la resistencia de hoja de la bicapa.

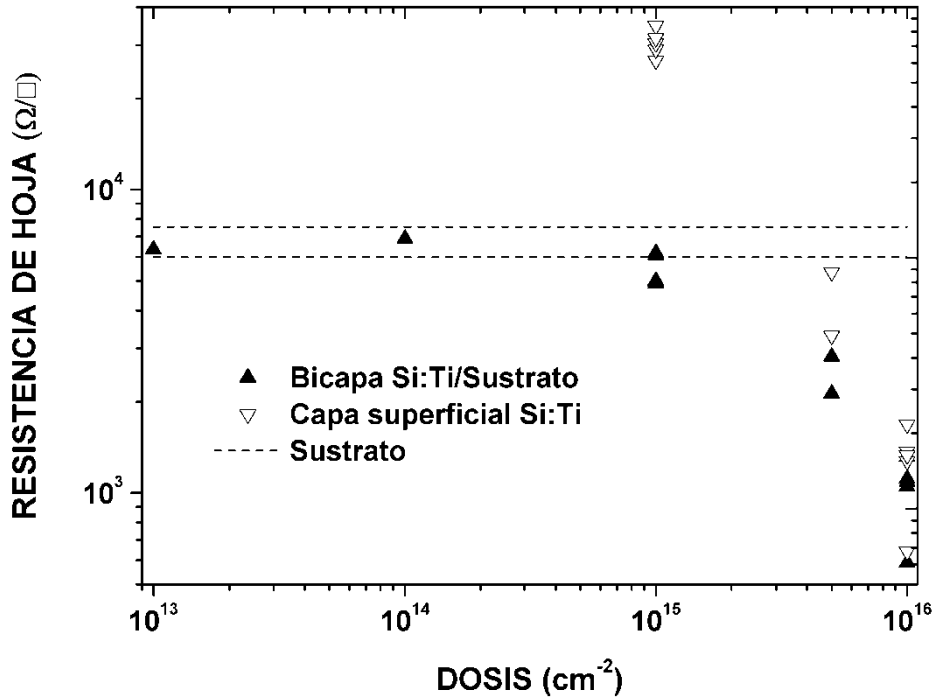


Figura 5.1 Resistencia de hoja a 300 K de muestras de Si implantadas con Ti con dosis en el rango $10^{13} - 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Se incluye el rango de resistencias de hoja medidas en sustratos de referencia a 300 K. También se incluye la resistencia de hoja de la capa superficial implantada tras descontar un sustrato de referencia.

Según la ecuación 4.15, la resistencia de hoja de una bicapa está determinada por las resistencias de hoja de cada capa y por la función F de desacoplo. Si se considera $F = 0$, significaría que la capa 2, o sustrato, estaría desacoplada de la capa 1, y dado que realmente solo se contacta la capa superficial, el resultado sería que se estaría midiendo únicamente dicha capa superficial. Por otro lado, para $F = 1$ las dos capas estarían perfectamente en paralelo, ya que la impedancia transversal entre el contacto y la capa 2 sería despreciable.

Para caracterizar la impedancia transversal de la bicapa, y estimar así el valor de F , se realizaron medidas I-V transversales en una muestra con una implantación de Ti con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Previamente a la

implantación de Ti se realizó una implantación de P en la cara trasera para tener un contacto óhmico en dicha cara. Se implantó una dosis de 10^{15} cm^{-2} de P a 80 keV, y se realizó un recocido térmico rápido a 900 °C durante 20 segundos. Lógicamente hubo que hacer la implantación de P antes de la de Ti para que el recocido térmico rápido no afectara la implantación de Ti. Tras la implantación de P y su activación, y la implantación de Ti y el recocido PLM, se evaporaron contactos de Al en ambas caras. La implantación de P asegura que el contacto de dicha cara es óhmico, y como se demostrará a lo largo de este capítulo, la implantación de Ti también asegura un buen contacto en la cara frontal.

En la figura 5.2 se presenta la característica I-V a temperatura ambiente. Esta curva es representativa, y se da un resultado similar en todas las muestras analizadas a temperatura ambiente. El resultado es una característica óhmica con una resistencia relativamente baja, teniendo en cuenta que el sustrato es de bajo dopado. Usando como valor de la resistividad del sustrato los $200 \Omega\text{cm}$ que proporciona el fabricante, un área del contacto de alrededor de 1.5 mm^2 y un espesor de la muestra de aproximadamente $300 \mu\text{m}$, el resultado es una resistencia transversal de 400Ω , que es muy aproximadamente la resistencia determinada por la pendiente de la característica transversal medida. Esto significa que la resistencia transversal de la capa implantada y de la interfaz entre capa implantada y sustrato es despreciable. La conclusión es que dado que la impedancia transversal es de carácter óhmico, y de baja resistencia, la capa implantada con Ti y el sustrato pueden considerarse en paralelo a temperatura ambiente.

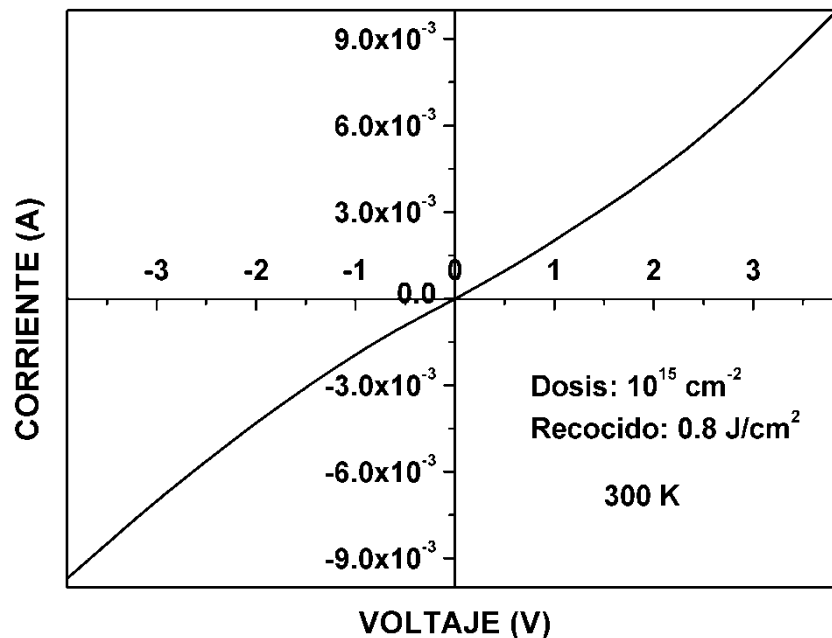


Figura 5.2 Característica IV a 300 K de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .

Aceptando que $F = 1$ en la ecuación (4.15) puede obtenerse una estimación para la resistencia de hoja de la capa implantada, usando como valor de la resistencia de hoja de la capa

2 un valor medio de las referencias medidas. Dicha estimación se representa en la figura 5.1 en función de la dosis de implantación. La tendencia es la misma que en el caso de la bicapa: la resistencia de hoja disminuye al aumentar la dosis.

Es interesante observar que para altas dosis, la resistencia de hoja de la capa implantada es prácticamente igual que la resistencia de hoja de la bicapa. La resistencia equivalente de dos resistencias en paralelo se acerca más al valor de la menor de las resistencias cuanto mayor es la diferencia entre ambas. En el caso de una dosis de implantación de 10^{16} cm^{-2} , la resistencia de hoja de la capa implantada es aproximadamente un orden de magnitud menor que la resistencia de la referencia, por lo que lógicamente, la resistencia de la bicapa tendrá un valor muy próximo al de la capa implantada.

La conclusión más inmediata es que para altas dosis de implantación, las propiedades eléctricas a temperatura ambiente de la bicapa están determinadas casi exclusivamente por la capa implantada, incluso aunque su espesor es de tan solo unas decenas de nanómetros e incluso aunque $F = 1$. Aunque la estimación de la resistencia de hoja de la capa implantada con la dosis de 10^{15} cm^{-2} sea mayor que la de la referencia, hay que recordar que el espesor de dicha capa es mucho menor que el de la referencia, por lo que la resistividad será realmente mucho menor.

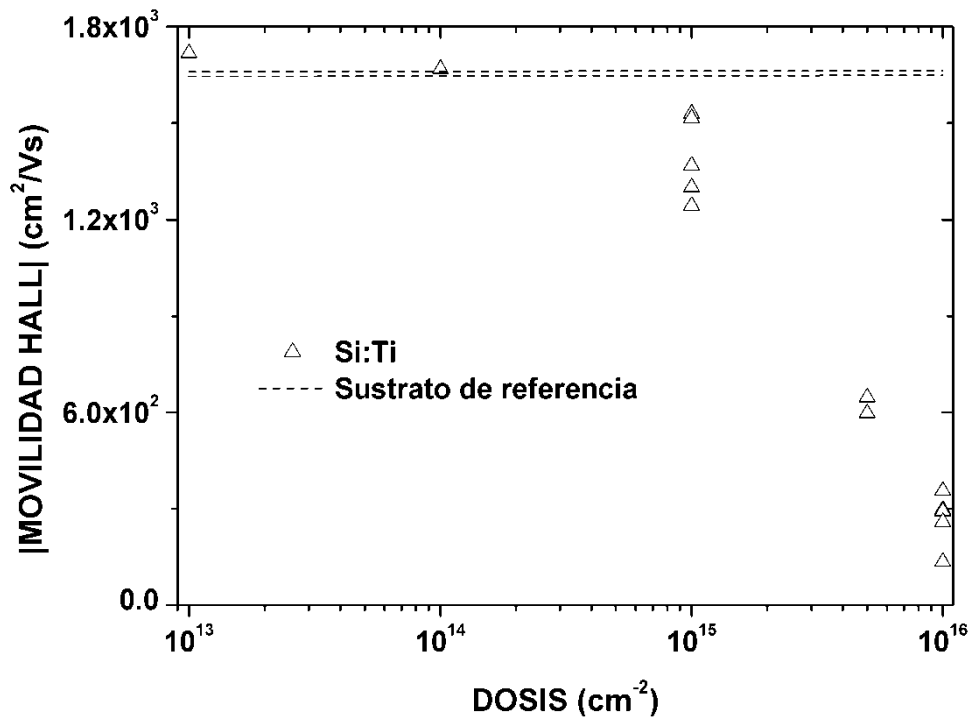


Figura 5.3 Valor absoluto de la movilidad Hall a 300 K de muestras de Si implantadas con Ti con dosis en el rango $10^{13} - 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Se incluye el rango del valor absoluto de las movilidades Hall medidas en sustratos de referencia a 300 K.

En cuanto a la movilidad medida en la bicapa, la tendencia con la dosis de implantación se representa en la figura 5.3. El resultado es análogo al de la resistencia de hoja. La movilidad

de la bicapa para dosis bajas es aproximadamente la misma que la del sustrato de referencia, y su valor absoluto disminuye conforme la dosis de implantación aumenta. Como se verá más adelante, el factor determinante que reduce drásticamente el valor absoluto de la movilidad está relacionado con la formación de una banda de impurezas y las propiedades de transporte de los portadores en dicha banda.

Por último, para terminar de caracterizar eléctricamente la bicapa, se midió la concentración de portadores en función de la dosis de implantación. Este parámetro, referido a las 300 μm de espesor de la bicapa, se representa en la figura 5.4 en su valor absoluto. Para dosis de implantación bajas, la concentración de portadores medida en la bicapa resulta ser igual a la de la referencia. Conforme la dosis aumenta, la concentración de portadores también lo hace, llegando a ser hasta 2 órdenes de magnitud mayor que la del sustrato para una dosis de 10^{16} cm^{-2} . Aunque la concentración de portadores medida es un parámetro efectivo, dependiente de las propiedades de las dos capas, si que se puede extraer cierta información acerca de la concentración de portadores en la capa implantada. A partir de la ecuación 4.29, y aceptando que $F = 1$, se puede expresar la concentración de hoja de portadores de la bicapa como:

$$n_s = \frac{(\mu_1 n_{s1} + \mu_2 n_{s2})^2}{\mu_1^2 n_{s1} + \mu_2^2 n_{s2}} \quad (5.1)$$

donde μ_1 y μ_2 son las movilidades de la capa implantada y del sustrato, respectivamente, y n_{s1} y n_{s2} son las concentraciones de hoja de portadores de la capa implantada y del sustrato, respectivamente.

En el caso en el que las movilidades de la capa implantada y del sustrato fueran iguales, el resultado sería $n_s = n_{s1} + n_{s2}$, es decir, que la concentración de hoja de la bicapa sería igual a la suma de las concentraciones de hoja de la capa implantada y del sustrato. Sin embargo, si la movilidad de la capa implantada es menor que la del sustrato, es decir, si $\mu_1 \ll \mu_2$, para que la concentración de hoja de portadores de la bicapa sea mayor que la del sustrato, que es el resultado experimental, necesariamente la concentración de hoja de portadores de la capa implantada debe ser mucho mayor que la del sustrato: $n_{s1} \gg n_{s2}$. Además, debido a que el espesor de la capa implantada es mucho menor que el del sustrato, si se cumple la anterior desigualdad, aún mas importante será la diferencia de orden de magnitud entre la concentración volumétrica de portadores en el sustrato y en la capa implantada.

La conclusión es que si $F = 1$ y la movilidad de la capa implantada es menor que la del sustrato, la concentración de portadores en la capa implantada será mucho más alta que en el sustrato. Habiendo demostrado la primera condición, es decir, que a temperatura ambiente la capa implantada y el sustrato se miden en paralelo, en los próximos apartados se verificará el

hecho de que en efecto la movilidad de los portadores en la capa implantada es mucho menor a la movilidad de los electrones en el sustrato. Esta explicación corroboraría la anterior afirmación en la que se aseguraba que la implantación de Ti daría como resultado un buen contacto óhmico en la cara implantada. Evidentemente, si la concentración de portadores en la superficie de la muestra es alta, es mucho más sencillo realizar un contacto óhmico y de baja resistencia.

Por último, dado que el objetivo de esta tesis es la formación de una banda intermedia, si en la capa implantada existiera una conducción por varias bandas e incluso con varios tipos diferentes de portadores, la concentración efectiva de hoja de portadores de la bicapa sería un poco más complicada que la expresión 5.1, pero por extensión la conclusión sería la misma, es decir, que la concentración de portadores en alguna de las bandas debería ser muy alta para que la concentración efectiva de la bicapa fuera mayor que la del sustrato.

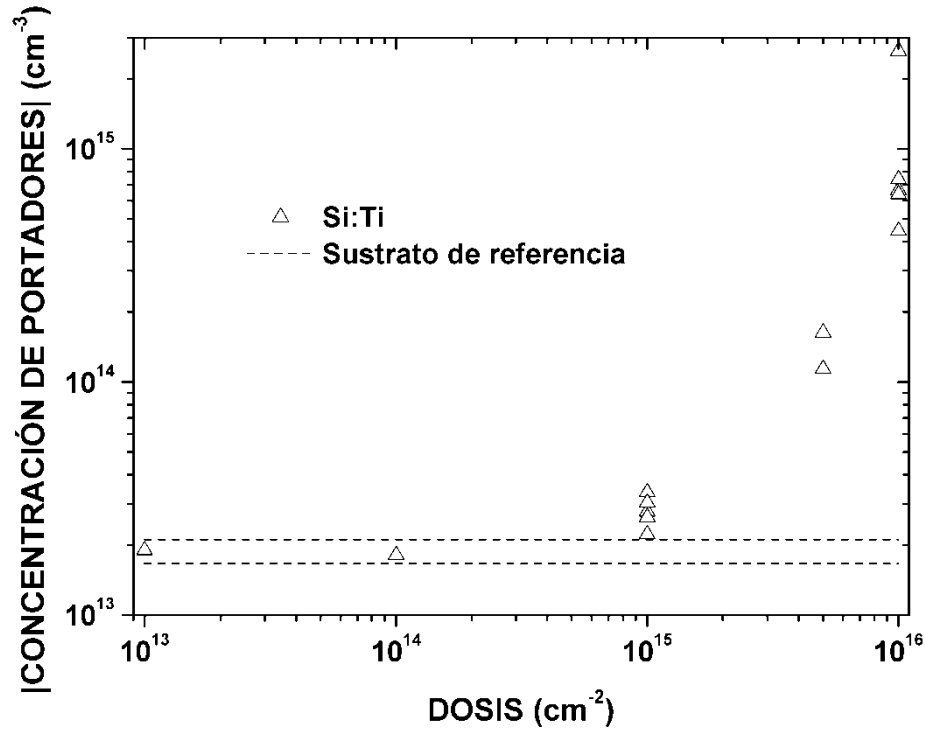


Figura 5.4 Valor absoluto de la concentración de portadores a 300 K de muestras de Si implantadas con Ti con dosis en el rango $10^{13} - 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Se incluye el rango de concentraciones de portadores medidas en sustratos de referencia a 300 K.

5.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA A TEMPERATURA VARIABLE

En este apartado se presenta la caracterización eléctrica de una serie de muestras implantadas con diferentes dosis en el rango $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, y con PLM. Los datos obtenidos para estas muestras son representativos, ya que en todas las muestras analizadas en este trabajo se ha observado el mismo comportamiento. No obstante, y para validar una vez más el método de recocido PLM, se presenta en primer lugar, en la figura 5.5, la caracterización de la

movilidad de una muestra sin implantar y recocida con un único pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .

La medida se realizó variando la temperatura entre 90 K y 370 K, y como referencia se incluye la medida de la movilidad del sustrato sin implantar y sin recocer. Como se aprecia, la movilidad medida es mayor para la muestra recocida, siendo la diferencia más importante a bajas temperaturas, es decir, cuando la movilidad es mayor. Como ya se vio en el apartado 3.2, el análisis mediante RBS concluyó que el recocido había producido una muestra con mejor calidad cristalina que la original, y en principio se comentó la posibilidad de una inhomogeneidad en el dopado de algún lote de obleas, siendo las obleas con menos dopado las de mayor movilidad. Medidas posteriores confirman, dada la repetitibilidad del resultado, que el método de recocido PLM es capaz de producir láminas superficiales de una gran calidad, incluso mejor a la de las obleas originales [8].

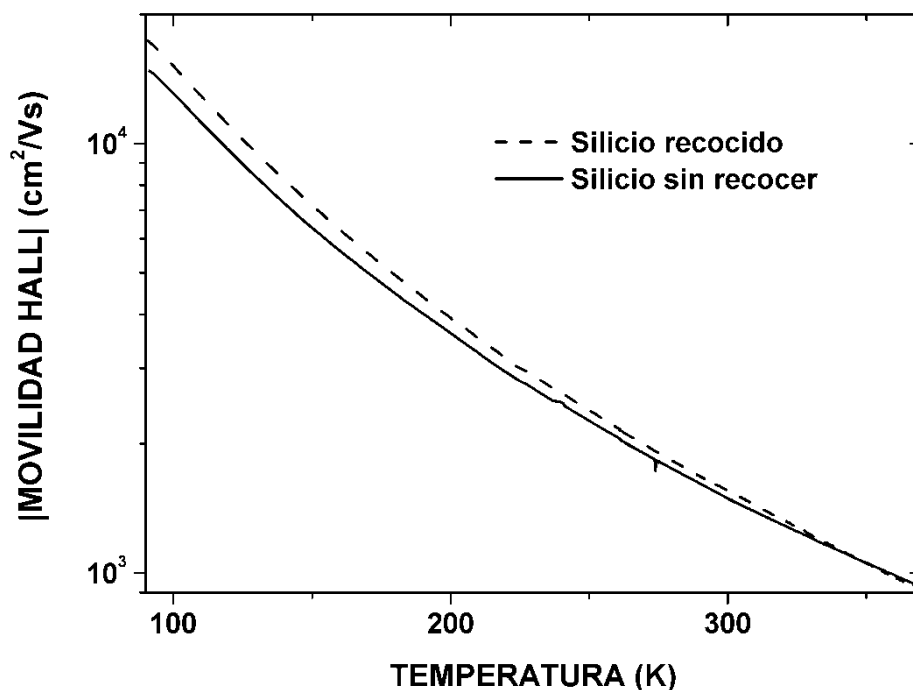


Figura 5.5 Valor absoluto de la movilidad Hall en función de la temperatura de una muestra de Si de referencia y de otra muestra de Si recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .

5.3.1 CARACTERIZACIÓN EN FUNCIÓN DE LA DOSIS DE IMPLANTACIÓN

En la figura 5.6 se representa la resistencia de hoja en función de la temperatura medida para 3 muestras implantadas con Ti y recocidas con PLM. Las dosis implantadas son de 10^{15} cm^{-2} , $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y 10^{16} cm^{-2} y el recocido se hace con un solo pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 en todos los casos. Como referencia, se presenta también la medida de la resistencia de hoja de una muestra sin implantar y sin recocer.

La resistencia de hoja de las muestras implantadas tiene un comportamiento claramente diferente a baja y a alta temperatura. Mientras que a alta temperatura la tendencia de la resistencia de hoja de las muestras es parecida a la del sustrato de referencia, es decir, que crece conforme la temperatura aumenta, por debajo de cierta temperatura límite, en torno a 200 K, la tendencia es la contraria, y la resistencia de hoja aumenta cuando la temperatura disminuye.

La resistencia de hoja tiene una dependencia inversa con la concentración de portadores y con la movilidad. Típicamente, para semiconductores dopados con impurezas superficiales, a temperaturas por encima de la del nitrógeno líquido, prácticamente la totalidad de las impurezas se hallan activadas térmicamente, por lo que en el rango de temperaturas que se presenta, la concentración de portadores podría considerarse constante si las impurezas fueran superficiales. En cuanto a la movilidad, la tendencia típica en este rango de temperaturas es que decrezca a medida que la temperatura aumenta por efecto de la dispersión por fonones, y eso hace que en definitiva, la resistencia de hoja aumente con la temperatura. Esto es lo que ocurre con el sustrato de referencia, y en la figura 5.6 se puede observar como entre 90K y 370 K la resistencia de hoja del sustrato aumenta con la temperatura. Para las muestras implantadas, por encima de 200 K la tendencia parece ser la misma, teniendo en cuenta que a mayor dosis de implantación la concentración de portadores en la capa implantada debería ser mayor, y por tanto la resistencia de hoja menor.

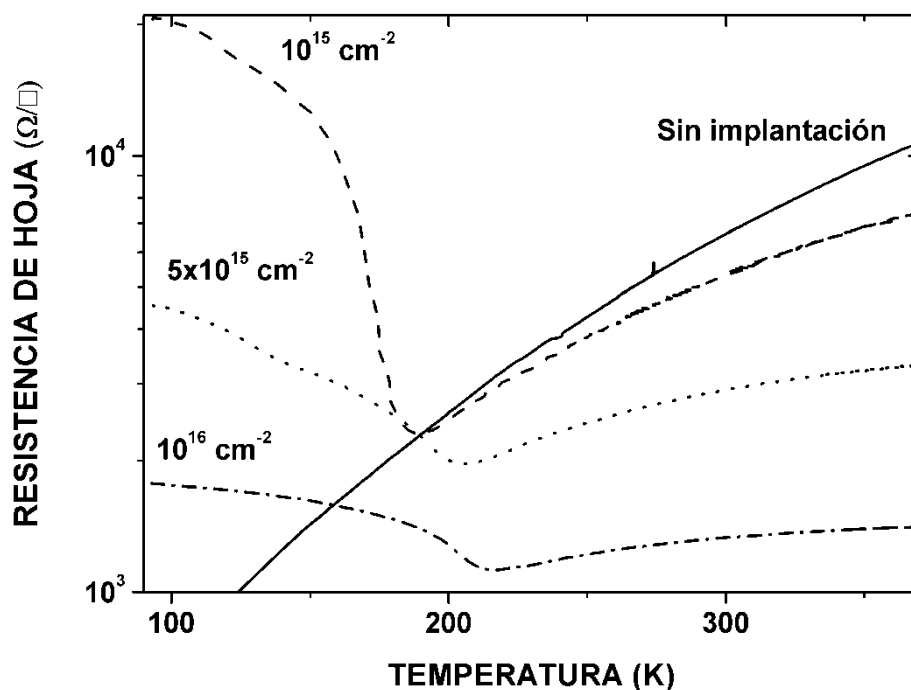


Figura 5.6 Resistencia de hoja en función de la temperatura de 3 muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10^{15} , 5×10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Se incluye la resistencia de hoja en función de la temperatura de una muestra de Si de referencia sin implantar y sin recocer.

Hay que recordar que el análisis que se ha realizado es el de una bicapa, incluyendo tanto a la capa implantada como al sustrato. Como ya se concluyó en el apartado anterior, a temperatura ambiente ambas capas se encuentran en paralelo, ya que la impedancia transversal entre el contacto localizado en la superficie de la capa implantada y el sustrato resulta ser de carácter óhmico y de valor despreciable. Es congruente por tanto que la resistencia de hoja de la bicapa sea menor que la del sustrato a altas temperaturas, ya que dos resistencias en paralelo siempre equivalen a una resistencia menor a cualquiera de las dos.

Sin embargo, por debajo del límite de los 200 K la resistencia de hoja cambia la tendencia drásticamente, y en todos los casos, si la temperatura es lo suficientemente baja, la resistencia de hoja de las muestras implantadas resulta ser mayor que la del sustrato. El ejemplo más claro es el de la muestra implantada con 10^{15} cm^{-2} , en la cual la resistencia de hoja supera a la del sustrato justo cuando la tendencia cambia. La conclusión más directa es que por debajo de cierta temperatura las dos capas ya no están en paralelo, ya que el paralelo de dos resistencias nunca puede ser mayor al valor de ninguna de ellas. Entonces, a bajas temperaturas la impedancia transversal resulta ser importante, y la función de desacoplo pasa de valer $F \cong 1$ para disminuir su valor. En el caso límite donde $F = 0$, se estaría midiendo únicamente la capa implantada, y el sustrato quedaría al margen. Es importante comentar que las bicapas analizadas son tipo n en el rango de temperaturas analizado.

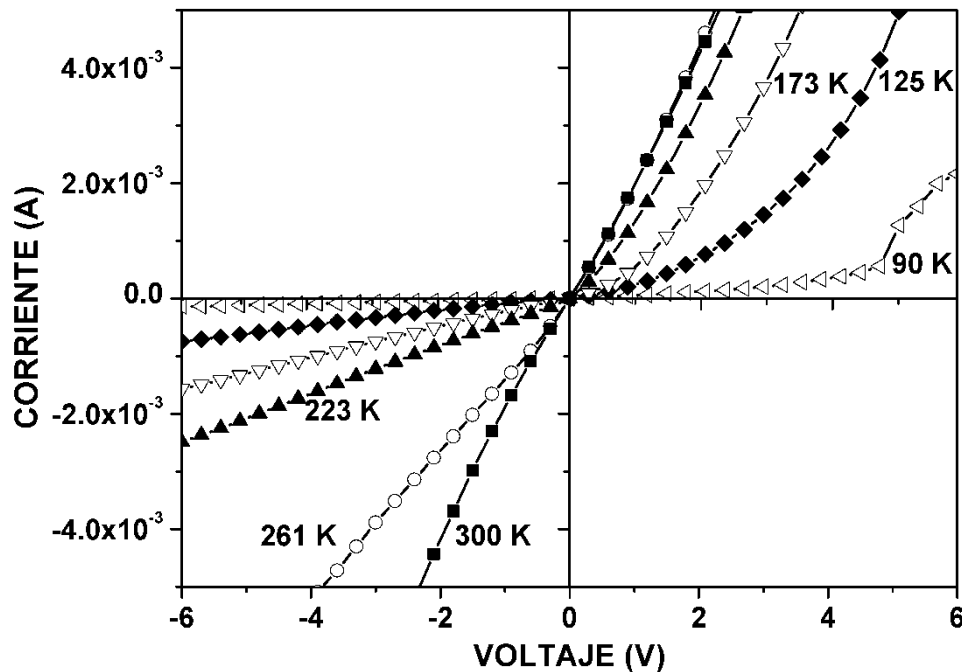


Figura 5.7 Característica IV a distintas temperaturas en el rango 90 – 300 K de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .

Para corroborar esta hipótesis, se realizaron medidas IV transversales con las mismas condiciones que en el apartado anterior, pero esta vez variando la temperatura. Dichas medidas

se muestran en la figura 5.7. La caracterización se hizo por tanto sobre una muestra con una implantación de Ti con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y un recocido PLM con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Se evaporaron contactos de Al en ambas caras, y previamente se realizó una implantación de P en la cara trasera para asegurar un buen contacto óhmico. Como se ha demostrado, la implantación de Ti asegura también un buen contacto.

Como puede observarse en la figura 5.7, a temperatura ambiente la característica es de tipo óhmica, mientras que a 90 K es de tipo rectificante. A temperaturas intermedias el comportamiento es una transición entre las características a 300 K y a 90 K. El resultado a 90 K demuestra que efectivamente a baja temperatura existe en la interfaz entre la capa implantada y el sustrato un mecanismo que se opone al paso de la corriente de forma transversal. Ese mecanismo podría impedir que la corriente pasara del sustrato a la capa implantada en la configuración de van der Pauw, y por lo tanto a baja temperatura se estaría midiendo tan solo la capa implantada. Dicho de otra manera, la función F de desacoplo tendría un valor despreciable.

Este mecanismo de conducción se ha observado en todas las muestras analizadas, y explica el diferente comportamiento de la resistencia de hoja de la bicapa a baja y a alta temperatura. Aunque de forma intuitiva este mecanismo de conducción en la interfaz podría modelarse como un elemento rectificante a baja temperatura, lo que se ha formado no es una unión p-n tradicional, pues siendo el sustrato tipo n, la bicapa se ha caracterizado como tipo n mediante el efecto Hall en el rango 90 – 370 K. Por otro lado, el codo de la característica I-V está por encima de los 4 voltios, en vez de en torno a 0.7 voltios como en una unión p-n típica en Si.

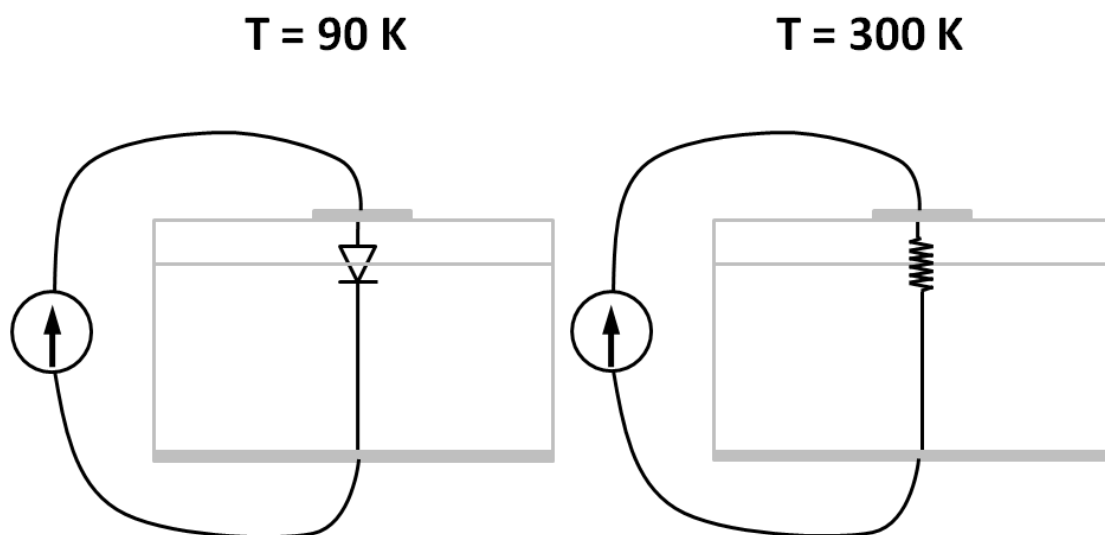


Figura 5.8 Representación del efecto de la interfaz entre la capa implantada con Ti y el sustrato a 90 K y a 300 K.

La conclusión de un desacoplo entre la capa implantada y el sustrato es congruente con el hecho de que se tenga una tendencia diferente a baja temperatura. Si se considera la ecuación

(4.15), el valor de la resistencia de hoja de la bicapa pasará progresivamente de valer el paralelo de las dos resistencias de hoja cuando $F = 1$, al valor de la resistencia de hoja de la capa superficial cuando $F = 0$. Entre las dos zonas, el valor de la resistencia de hoja de la bicapa tendrá un valor intermedio, dependiendo de la forma en la que varíe F . A baja temperatura, cuando la bicapa está en la zona de desacoplo, el valor medido sería muy aproximadamente el valor de la resistencia de hoja de la capa implantada, lo que significa que dicha resistencia de hoja es mayor que la del sustrato a baja temperatura.

En la figura 5.9 se representa la movilidad Hall medida para las mismas muestras que en el caso de la figura 5.6, y la movilidad Hall de un sustrato de referencia. Lo que se representa es el valor absoluto de la movilidad, ya que como se ha comentado, todas las muestras resultan tener un factor Hall negativo en el rango de temperaturas 90 K – 370 K. Puede verse como claramente el comportamiento es similar al de la resistencia de hoja: a alta temperatura la tendencia es la del sustrato de referencia, aunque la movilidad es menor, mientras que por debajo de 200 K la tendencia cambia drásticamente. La relación de las movilidades de las diferentes muestras es consistente con la dosis de las mismas, es decir, a mayor dosis de implantación menor movilidad. No obstante, en el caso de la muestra implantada con una dosis de 10^{15} cm^{-2} , la movilidad es prácticamente igual a la del sustrato, lo que confirma dicha muestra presenta una estructura cristalina de buena calidad.

De forma análoga al análisis hecho de la resistencia de hoja, a alta temperatura las dos capas se encuentra en paralelo, y la tendencia del valor absoluto de la movilidad de la bicapa es muy parecida a la del sustrato, es decir, que disminuye cuando aumenta la temperatura. Por debajo de 200 K, la movilidad cambia radicalmente su comportamiento y su valor absoluto comienza a disminuir con la temperatura. Este tipo de comportamiento de la movilidad suele encontrarse a muy bajas temperaturas en Si (en torno a 10 – 20 K), y suele ser debido a la dispersión por impurezas ionizadas, pero en este caso la temperatura es demasiado alta para argumentar ese fenómeno.

La disminución drástica de la movilidad por debajo de 200 K es congruente con el aumento de la resistencia de hoja en el mismo rango. Como se ha comentado, a bajas temperaturas el sustrato empieza a desacoplarse, con lo que la movilidad medida por debajo de 200 K empezaría a tender a la movilidad de la capa implantada. A altas temperaturas, al medir el paralelo de las dos capas, el hecho de que la movilidad de la capa implantada sea muy baja no afecta tanto, ya que lo que se obtiene es una movilidad efectiva que relaciona los parámetros de las dos capas (ver ecuación 4.25). Sin embargo, a baja temperatura el sustrato empieza a no influir en la medida, por lo que la movilidad comienza a parecerse a la de la capa implantada.

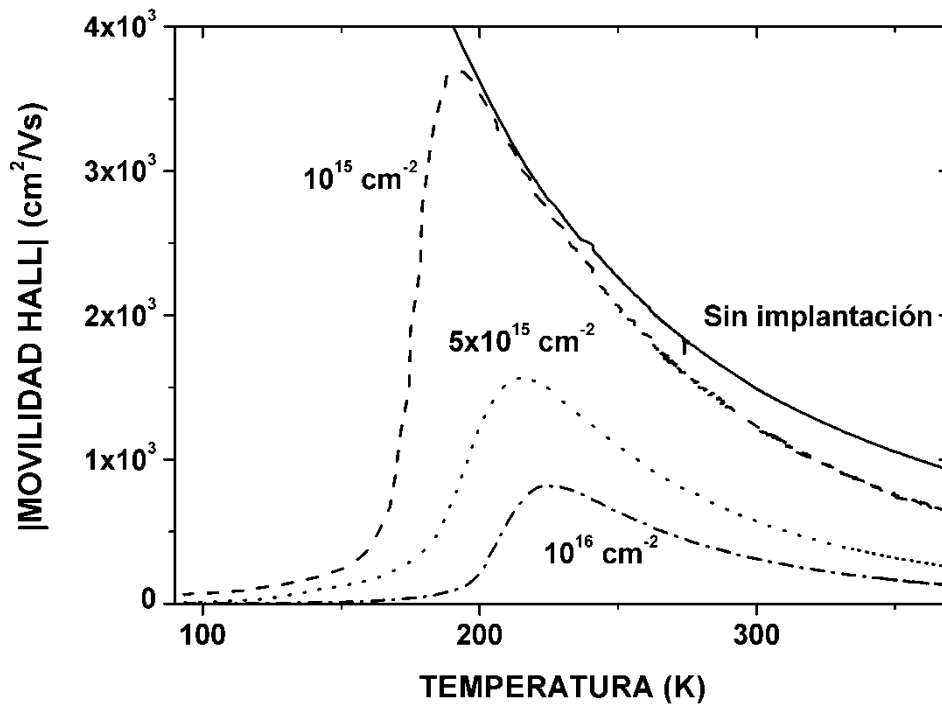


Figura 5.9 Valor absoluto de la movilidad Hall en función de la temperatura de 3 muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10^{15} , 5×10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Se incluye la movilidad Hall en función de la temperatura de una muestra de Si de referencia sin implantar y sin recocer.

Por último, y para completar el estudio de las propiedades de transporte eléctrico en el rango de temperaturas $90 - 370 \text{ K}$, en la figura 5.10 se representa el valor absoluto de la concentración de portadores de la bicapa, medida en las mismas muestras de las figuras 5.9 y 5.6. De nuevo se aprecian 2 comportamientos completamente diferentes, uno a altas temperaturas y el otro por debajo de 200 K . En este caso, la tendencia de la bicapa es diferente a la del sustrato a altas temperaturas. El sustrato está dopado con una impureza superficial, por lo que la concentración de portadores es aproximadamente constante en el rango de temperaturas caracterizado. Sin embargo, las muestras implantadas con Ti presentan un incremento en la concentración de portadores a partir de 200 K .

Típicamente, un incremento de este tipo suele asociarse a una activación térmica de los portadores, y por lo tanto a un incremento de los mismos. No obstante, debido a que lo que se ha medido es una bicapa, y considerando de nuevo que las dos capas están en paralelo, es decir, que $F = 1$, la ecuación 4.29, donde se expresa la concentración de portadores de una bicapa, nos dice que la variación de la concentración de portadores efectiva puede deberse a la variación de cualquier otro parámetro, e incluso a la variación de múltiples parámetros.

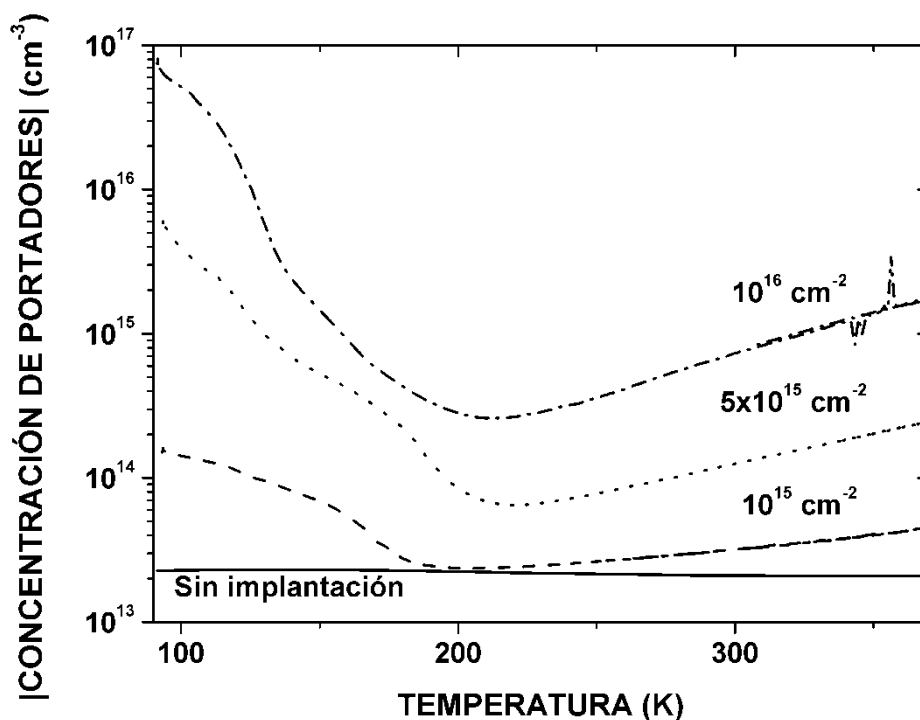


Figura 5.10 Valor absoluto de la concentración de portadores en función de la temperatura de 3 muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10^{15} , 5×10^{15} y $10^{16} cm^{-2}$ y recocidas con un pulso con una densidad de energía de $0.8 J/cm^2$. Se incluye la concentración de portadores en función de la temperatura de una muestra de Si de referencia sin implantar y sin recocer.

En cuanto a la zona de baja temperaturas, por debajo de 200 K, como se ha comentado anteriormente, parece ser que el sustrato comienza a desacoplarse y el resultado tiende a la medida de la capa superficial por separado. El brusco cambio de comportamiento en la concentración de portadores medida confirma una vez más esta hipótesis. Es por tanto lógico pensar que a baja temperatura la medida está tendiendo a la concentración de portadores de la capa implantada conforme la función de desacoplo pasa de valer la unidad a valer cero.

Una diferencia en el análisis de la concentración de portadores en relación a los análisis de la resistencia de hoja y de la movilidad, es que las últimas no dependen del espesor. Para obtener una concentración volumétrica de portadores es necesario conocer el espesor de la muestra, ya que lo que proporciona la caracterización del efecto Hall es la concentración de portadores de hoja. En cambio, mediante la técnica de van der Pauw se obtiene directamente tanto la resistencia de hoja como la movilidad, sin tener que conocer el espesor de la muestra.

Para obtener la representación de la figura 5.10 se ha considerado que la bicapa tiene un espesor de $300 \mu m$, lo cual es absolutamente cierto en todos los casos (salvo un posible margen de error de fabricación). No obstante, a bajas temperaturas habría que matizar, ya que aunque la muestra sigue teniendo el mismo espesor, el espesor de interés depende de la temperatura, y en el caso límite en el que el sustrato está completamente desacoplado, el espesor se reduciría al

espesor de la lámina implantada. El problema está en que no se puede medir directamente la función de desacoplo para poder estimar que espesor se está midiendo.

5.3.2 CAMBIO DE SIGNO EN EL FACTOR HALL A BAJAS TEMPERATURAS

En el análisis de la caracterización del efecto Hall en el rango 90 K – 370 K, se obtuvo un resultado sorprendente en algunas muestras. El factor Hall no solo se reducía enormemente al disminuir la temperatura por debajo de 200 K, lo cual hacía que la movilidad de la bicapa sea muy baja y la concentración de portadores muy alta, sino que cambiaba de signo. En la figura 5.11 se muestra la movilidad de uno de los ejemplos. Esta muestra fue implantada a 30 keV con una dosis de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y recocida con dos pulsos a una densidad de energía de 0.6 J/cm^2 . En este caso se ha representado la movilidad con el signo adecuado (movilidad negativa para un factor Hall negativo y viceversa), y los puntos en los que de la medida se dedujo que el tipo de semiconductor era n están representados con triángulos rojos, mientras que los puntos en los que resultaba tipo p están representados con círculos negros.

La tendencia de la movilidad con la temperatura es la explicada en el apartado anterior: a alta temperatura es similar a la del sustrato, aunque menor a la de éste, y por debajo de un cierto límite la movilidad decrece rápidamente, lo cual es signo del desacoplo del sustrato. En este caso el desacoplo se produce a una temperatura mayor que en las muestras del apartado anterior, debido a que las condiciones de recocido son algo diferentes. El hecho de que la temperatura de desacoplo sea mayor, propicia que el cambio de signo del factor Hall aparezca por encima de 90 K. No obstante, se ha comprobado que este fenómeno aparece sistemáticamente en todas las muestras analizadas, siempre que dicho análisis se haga hasta una temperatura lo suficientemente baja. En el caso de las muestras del apartado anterior, el cambio de signo del factor Hall estaría por debajo de 90 K.

En la primera caracterización de la muestra de la figura 5.11, se pensó que debido a que la movilidad se había visto reducida considerablemente a baja temperatura, el cambio de signo no era más que un error en la medida, ya que con por debajo de $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ es difícil obtener una medida precisa, y debido al error y a la baja movilidad el signo podía cambiar continuamente. Por eso a temperaturas menores a 180 K prácticamente la mitad de los puntos representaban a un factor Hall negativo y la otra mitad a un factor Hall positivo.

Se decidió realizar de nuevo la medida de forma mucho más cuidadosa y lenta en ese rango, y se obtuvo el resultado mostrado en el inset de la figura 5.11, donde ahora prácticamente la totalidad de los puntos representan a un factor Hall positivo, confirmando el fenómeno del cambio de signo del factor Hall. La movilidad resultante es tipo p y de un valor aproximado a

0.1 cm²/Vs. Además, la dispersión de los puntos disminuye cuando baja la temperatura, lo cual podría significar que efectivamente la magnitud medida está en el mismo rango que el ruido térmico, concluyendo que conseguir una medida mejor implicaría una mejora considerable del sistema de caracterización. No obstante, el resultado obtenido es más que aceptable y prueba el fenómeno de cambio de signo a baja temperatura en muestras de Si implantadas con Ti con altas dosis y recocidas con PLM.

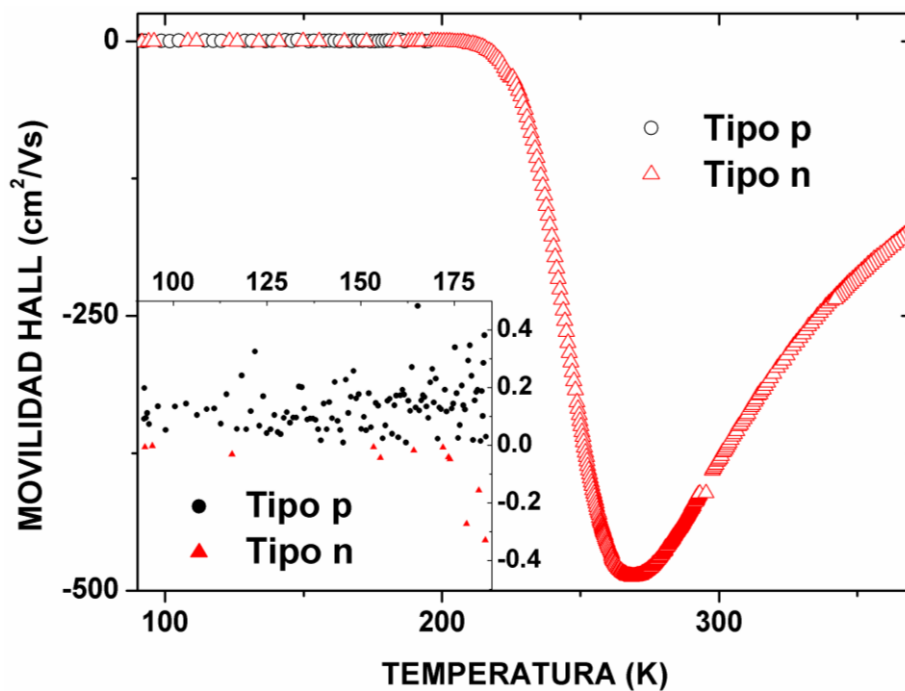


Figura 5.11 Movilidad Hall en función de la temperatura de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y recocida con dos pulsos con una densidad de energía de 0.6 J/cm².

En la figura 5.12 se muestra la concentración de portadores medida en la misma muestra, donde se puede ver también el fenómeno de cambio de signo del factor Hall. En este caso se ha representado el valor absoluto de la concentración de portadores en relación a las 300 μm de la bicapa total, indicando el tipo de semiconductor de la misma forma que en la figura 5.11. De nuevo, la tendencia es la misma que en las muestras analizadas en el apartado anterior, donde a altas temperaturas la concentración efectiva de portadores de la bicapa crece cuando crece la temperatura, y por debajo de cierta temperatura el sustrato se desacopla y la concentración medida tiende a la concentración de portadores de la capa implantada.

Al igual que en la movilidad, la dispersión de los datos es grande por debajo de 180 K, y el error en la medida no permitió concluir al principio el fenómeno de cambio de signo debido a que había prácticamente igual número de puntos tipo n que tipo p. Cuando se realizó la medida más cuidadosamente y de forma más lenta, el resultado mejoró y en el inset de la figura 5.12 se muestra como prácticamente todos los puntos son representan a un factor Hall positivo por debajo de 180 K, resultando en un valor de la concentración de portadores

aproximadamente constante, en el rango $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. De nuevo, la dispersión de los valores disminuye con la temperatura.

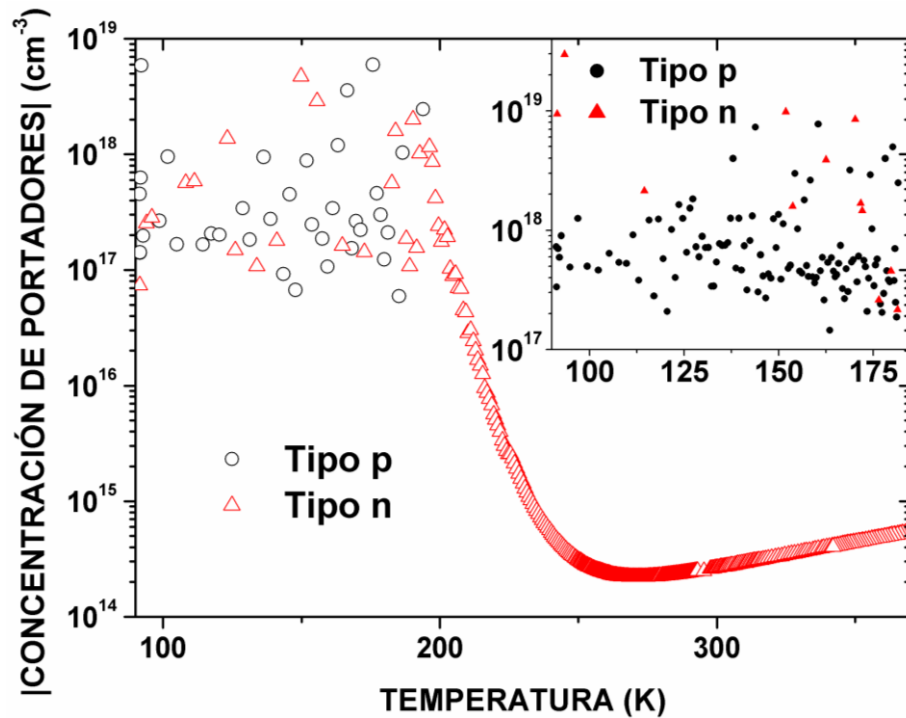


Figura 5.12 Valor absoluto de la concentración de portadores en función de la temperatura de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y recocida con dos pulsos con una densidad de energía de 0.6 J/cm^2 .

Las medidas mostradas en los inset de las figuras 5.11 y 5.12 eliminan la incertidumbre del signo del factor Hall a baja temperatura, pero la dispersión en la magnitud es aun grande, sobre todo en la concentración de portadores. Posteriormente, y sobre la misma muestra, se realizó una serie de medidas a 90 K, en la que la temperatura no varió más de 1 grado, permitiendo realizar un promedio de las mismas y reducir así el error en la magnitud. El resultado fue que a 90 K, la movilidad tiene un valor de $0.092 \pm 0.03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, mientras que la concentración de portadores de hoja es de aproximadamente $2.15 \times 10^{16} \pm 0.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Evidentemente el signo del factor Hall es positivo.

El fenómeno del cambio de signo de factor Hall no es algo extraño, y en la literatura se encuentran muchos ejemplos en los que se ven involucrados metales de transición como el Ti [9] y semiconductores tradicionales como el Si [10]. Sin embargo este es un comportamiento anómalo, y las explicaciones propuestas son múltiples, como por ejemplo fenómenos de asimetría en la dispersión de las impurezas [11] o el uso de modelos con varios tipos de portadores [12].

Cuando las funciones de onda de los electrones de las impurezas implantadas se solapan, debido a la cercanía, puede aparecer la conducción por banda de impurezas. Si el tipo de los portadores de la banda de impurezas es diferente del tipo de los portadores mayoritarios

del semiconductor, a baja temperatura, donde la conducción por banda de impurezas puede ser más importante, se puede dar un cambio en el signo del factor Hall [13]. El fenómeno de desacoplo del sustrato podría estar íntimamente relacionado con el del cambio de signo del factor Hall, ya que dicho desacoplo se puede ver como una transición metal-aislante [14], y consecuentemente, a un lado y otro de la transición, las propiedades de transporte pueden ser completamente diferentes [15].

Para explicar tanto el fenómeno de desacoplo como el del cambio de signo del factor Hall, en el apartado siguiente se desarrollará un modelo de las propiedades de transporte eléctrico de la bicapa.

5.4 MODELADO DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO

En este apartado se modelará el comportamiento eléctrico de las muestras analizadas previamente, y los resultados serán comparados con las medidas experimentales.

5.4.1 MODELO DE UN SEMICONDUCTOR CON BANDA INTERMEDIA

Habiendo caracterizado las propiedades estructurales de muestras de Si implantado con Ti en altas dosis, uno de los resultados más llamativos es que en los perfiles de impurezas obtenidos mediante SIMS, la concentración de Ti en la capa implantada supera el límite de Mott teórico, establecido en $5.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [16]. Además, esto se consigue en algunos casos con una estructura cristalina prácticamente de la misma calidad que la del sustrato original. Para explicar las medidas eléctricas se va a desarrollar un modelo teórico, el cual se basará en ciertas hipótesis:

1. Si se consideran las dosis implantadas en las muestras analizadas en las figuras 5.6, 5.9 y 5.10, es decir, 10^{15} cm^{-2} , $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y 10^{16} cm^{-2} , los espesores estimados mediante ToF-SIMS para las capas implantadas después del recocido PLM a 0.8 J/cm^2 , 20 nm, 60 nm y 80 nm respectivamente (ver tabla 3.2), una concentración constante en profundidad, y una pérdida de Ti por superficie debido al efecto quitanieves del recocido PLM de en torno a un 40%, se podría realizar una estimación de la concentración de Ti en las diferentes láminas con la expresión $[Ti] = 0.6D/t$, donde D es la dosis implantada y t el espesor de la capa. La concentración de Ti en las diferentes láminas sería de aproximadamente $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y $7.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente. Estos valores están por encima del límite de Mott teórico. Siendo así, se puede argumentar que debido a la proximidad entre los átomos de Ti implantados, las funciones de onda de los electrones asociados a esos átomos podrían solaparse, dando lugar a una conducción por banda de impurezas, y la conductividad en esta

banda podría ser importante, dependiendo de la temperatura. Posteriormente en este mismo capítulo se probará que esta banda de impurezas es una banda semillena, y que por lo tanto tiene las características de una banda intermedia.

2. En principio, dada la valencia del Ti, cada átomo podría proporcionar hasta 4 portadores. No obstante, por simplicidad, se aceptará que la concentración de portadores en la banda intermedia se considerará igual al número de átomos de Ti, $[Ti]$, siempre que se supere el límite de Mott.
3. En la figura 5.13 se propone un esquema del diagrama de bandas de la bicapa, donde se incluye el sustrato tipo n y la capa implantada con la banda intermedia. En el sustrato, el nivel de Fermi estará situado cerca de la banda de conducción, aunque su posición exacta estará determinada por la temperatura. Sin embargo, en la capa implantada, el nivel de Fermi estará situado en la banda intermedia. A 0 K, el nivel de Fermi estará situado por encima de todos los estados ocupados de la banda intermedia y justo por debajo de los estados vacíos. Debido a que la densidad de estados en la banda intermedia es enorme, consecuencia lógica de que como condición para su formación se exija una gran cantidad de impurezas en la red, el nivel de Fermi apenas variará su posición con la temperatura [17, 18].
4. Por otro lado, la banda intermedia se considerará muy estrecha, lo cual implica que la masa efectiva de los portadores en dicha banda será muy alta, y en consecuencia su movilidad muy baja. La movilidad de los portadores en la banda intermedia se considerará constante en todo el rango de temperaturas analizado. Además, esta premisa implicará que cualquier proceso de generación banda a banda se modelará como si la banda fuera un único nivel de impurezas.
5. En el sustrato, a muy baja temperatura, el nivel de Fermi estará entre el nivel de las impurezas superficiales y la banda de conducción, y conforme la temperatura aumente, el nivel de Fermi se internará en el bandgap (ver figura 5.14). A muy bajas temperaturas, la concentración de portadores en la banda de conducción del sustrato será despreciable, y conforme la temperatura aumente el número de electrones aumentará exponencialmente hasta llegar a su valor de saturación (aproximadamente $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$). A partir de unos 50 K la concentración de portadores en la banda de conducción del sustrato se puede considerar prácticamente constante. La concentración de portadores en la banda de valencia del sustrato será despreciable a todas las temperaturas, como corresponde a un semiconductor tipo n.
6. Por otro lado, en la capa implantada existirá una generación de portadores entre la banda intermedia y la banda de conducción, determinada exponencialmente por la distancia entre dichas bandas. La generación entre la banda de valencia y la banda intermedia también debería existir, pero se considera despreciable debido a que la banda intermedia estará

mucho más cerca de la banda de conducción que de la banda de valencia (esta hipótesis se verificará a posteriori). Como se verá, esta premisa es fundamental para modelar la desaparición del desacoplo a alta temperatura. A muy baja temperatura, la concentración de electrones en la banda de conducción de la capa implantada será despreciable, e irá creciendo conforme aumente la temperatura.

7. Debido a que la concentración de portadores en la banda intermedia es, como se ha dicho, muy alta, y a que la distancia entre la banda intermedia y la banda de conducción es relativamente grande, en el rango de temperaturas de caracterización, dicha concentración de portadores podrá considerarse aproximadamente constante. La energía que separa a la banda intermedia de la banda de conducción, es tal que para que la generación banda-banda reduzca apreciablemente la concentración de portadores en la banda intermedia habría que aumentar la temperatura muy por encima de la temperatura ambiente. De esta forma, cualquier incremento en la concentración de portadores de la banda de conducción de la capa implantada será acompañado de una mínima variación del nivel de Fermi en dicha capa implantada, dejándolo prácticamente a una energía constante a todas las temperaturas.
8. En cuanto a la banda de valencia de la capa implantada, la concentración de huecos se supondrá también despreciable, ya que en principio no hay ningún dopante superficial aceptor que influya en ella.
9. A muy bajas temperaturas, donde tan solo la conductividad de los portadores de la banda intermedia es importante, ya que el sustrato está desacoplado y la concentración de electrones en la banda de conducción de la capa implantada es despreciable, se ha medido experimentalmente una conducción tipo p. Se considerará por tanto que los portadores en la banda intermedia se comportan como huecos. Teóricamente cualquiera de los dos tipos de portadores podrían ser los causantes de la conducción en la banda intermedia, dependiendo de la forma de la relación de dispersión de la banda y del grado de llenado de la misma.

Una de las consecuencias directas de este esquema es que la banda intermedia se encuentra aislada, y no habría ninguna comunicación directa con ninguna de las otras bandas, a excepción de la generación hacia la banda de conducción. El que la banda intermedia esté aislada es precisamente una de las condiciones de funcionamiento de la célula de banda intermedia [19]. De esta forma, los portadores en la banda intermedia tan solo podrían conducir en dicha banda, mientras que los portadores en la banda de conducción del sustrato podrían pasar a la banda de conducción de la capa implantada y viceversa, si las condiciones son las adecuadas.

Así, si se recuerda la representación de la figura 4.4, se puede deducir que la corriente en la capa implantada estará determinada por la conductividad de los portadores de la banda de conducción y de la banda intermedia, mientras que la corriente en el sustrato estará únicamente

determinada por la conductividad de los portadores en la banda de conducción. De nuevo las bandas de valencia no influyen. Como se muestra en el diagrama de bandas de la figura 5.13, si la distancia entre la banda intermedia y la banda de conducción es mayor que la distancia entre el nivel de Fermi y la banda de conducción del sustrato, existirá una barrera de potencial entre la banda de conducción del sustrato y la banda de conducción de la capa implantada. El valor ΔE de dicha barrera de potencial dependerá de la temperatura, y supone una resistencia al movimiento de los electrones del sustrato a la capa implantada.

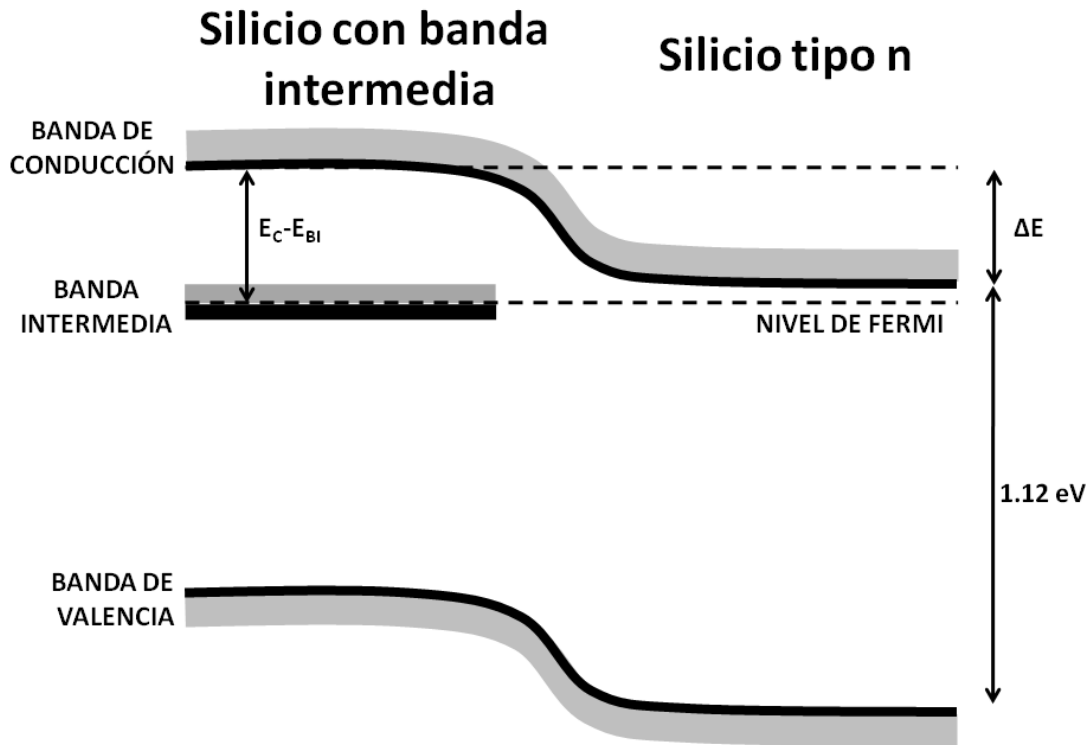


Figura 5.13 Representación de la estructura de bandas de una capa superficial de Si con banda intermedia y un sustrato de Si tipo n.

A muy bajas temperaturas, el nivel de Fermi en el sustrato estará muy cerca de la banda de conducción, por lo que, dado que dicho nivel de Fermi esta siempre “clavado” en la misma posición en la banda intermedia, habrá una cierta diferencia de energía ΔE entre la banda de conducción del sustrato y la banda de conducción de la capa implantada (ver figura 5.13), que a muy baja temperatura puede aproximarse por $\Delta E \approx E_C - E_{BI}$, ya que la distancia entre el nivel de Fermi y la banda de conducción del sustrato será despreciable. No obstante, cuando la temperatura aumente, según la estadística de Maxwell-Boltzmann, el nivel de Fermi en el sustrato se separará de la banda de conducción progresivamente, y dicha barrera de potencial irá disminuyendo. Esta diferencia de potencial dificultará a los electrones en la banda de conducción del sustrato pasar a la banda de conducción de la capa implantada.

La medida experimental de la concentración de portadores del sustrato en función de la temperatura, a muy bajas temperaturas, determina que la energía de activación de la impureza donora superficial en el sustrato es de aproximadamente 0.05 eV (ver figura 5.21). Esta energía de activación es congruente con un nivel superficial. Esto significaría que a temperaturas próximas a 0 K, el nivel de Fermi estaría situado en torno a 0.025 eV de la banda de conducción en el sustrato. A temperatura ambiente, siguiendo la estadística de Maxwell-Boltzmann [20], en un semiconductor extrínseco con una única impureza donora situada a 0.05 eV de la banda de conducción, y con una concentración de $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, el nivel de Fermi estaría situado a unos 0.35 eV de la banda de conducción en el sustrato (ver figura 5.14).

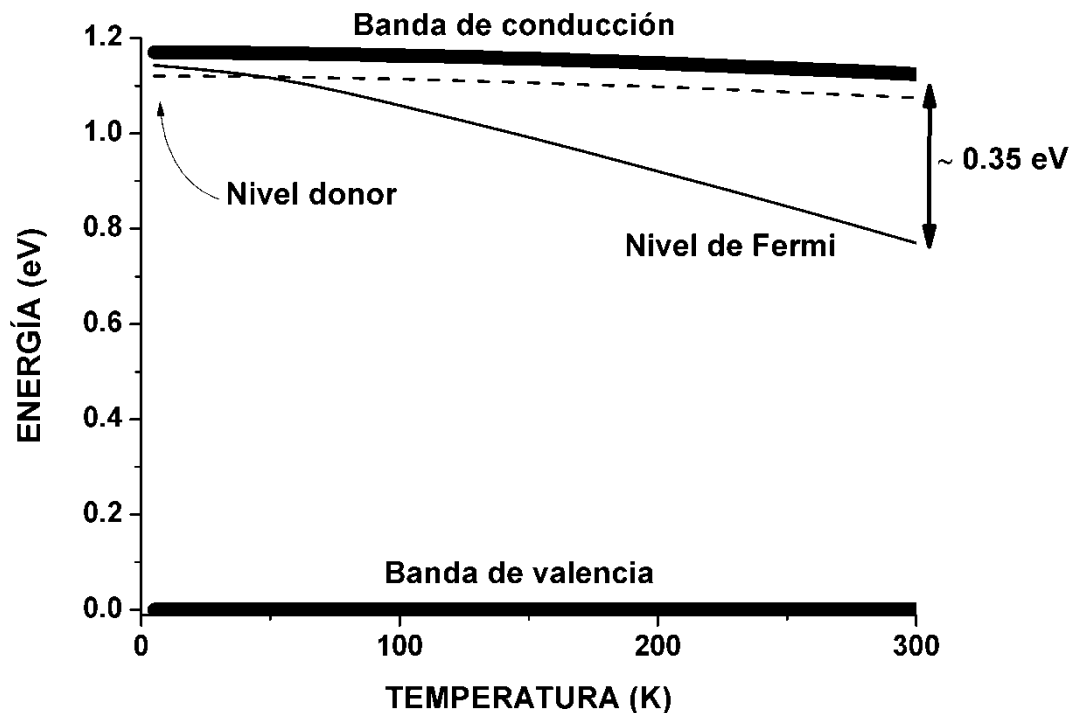


Figura 5.14 Variación del nivel de Fermi con la temperatura en un sustrato de Si tipo n con un nivel donor a 0.05 eV con una concentración de $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Existen por tanto varios mecanismos limitantes de la conducción transversal asociados al fenómeno de desacoplo mostrado en la figura 5.7:

- En primer lugar, dado que a muy baja temperatura la concentración de portadores en la banda de conducción, tanto del sustrato como de la capa implantada, es despreciable, la única conducción posible se da en la banda intermedia, debido a su carácter metálico. No obstante, como la banda intermedia está aislada de las otras bandas, no existe un camino de conducción posible hacia el sustrato, quedando éste completamente desacoplado en la configuración de van der Pauw. A muy baja temperatura lo único que se caracteriza son las propiedades de la banda intermedia.

- A una temperatura intermedia, la ionización de las impurezas en el sustrato es casi completa, por lo que los electrones de la banda de conducción del sustrato podrían sobrepasar la barrera de potencial y cruzar a la banda de conducción de la capa implantada. No obstante, esta barrera de potencial podría limitar esta corriente. Por el contrario, dado a que la banda intermedia está relativamente alejada de la banda de conducción, la generación hacia la banda de conducción es aún baja, y la población de la banda de conducción de la capa implantada es despreciable. Debido a esto, la corriente entre el sustrato y la capa implantada es despreciable. En esta situación, el fenómeno de desacoplo comienza a desaparecer.
- Por último, a temperaturas cercanas a los 200 K, la generación entre la banda intermedia y la banda de conducción es relativamente alta, y además la barrera de potencial entre la banda de conducción del sustrato y la banda de conducción de la capa implantada se ha reducido considerablemente, pudiendo ser despreciable. Los portadores pueden ahora fluir desde la banda de conducción del sustrato a la banda de conducción de la capa implantada y viceversa, por lo que el fenómeno de desacoplo desaparece.

5.4.2 MODELADO EN EL ENTORNO ATLAS

Para verificar la validez del modelo descrito en el apartado anterior, se desarrolló en el entorno ATLAS [21] una estructura que reproducía las muestras reales, para simular los resultados obtenidos experimentalmente. Tras diseñar el modelo se realizaron simulaciones variando la temperatura. El entorno ATLAS permite simular las propiedades de transporte eléctrico de dispositivos semiconductores, y proporciona un entorno tridimensional en el que se pueden modificar las propiedades físicas de los materiales. La estructura planteada fue la siguiente:

- Una bicapa con un espesor de 300 μm , en la que la capa inferior es Si tipo n con una impureza superficial con una concentración de $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ y una movilidad a temperatura ambiente de $1450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. La variación de la movilidad con la temperatura en el sustrato sigue un modelo estándar. La muestra tiene unas dimensiones de $1 \times 1 \text{ cm}^2$.
- La capa superior tiene un espesor de decenas de nm (dependiendo de la dosis de implantación de la muestra a simular), por lo que la capa inferior tiene un espesor de casi 300 μm . La capa superior debería simular un semiconductor de banda intermedia, pero evidentemente no es posible hacerlo de forma directa. Dado que la banda de valencia no influye apreciablemente en el modelo, se decide diseñar un semiconductor basado en el Si en el que la banda de valencia actúa como banda intermedia. Para la capa superior se reduce

entonces el bandgap del material para acercar la banda de valencia a la banda de conducción y se dopa dicha banda de valencia hasta alcanzar la concentración de portadores determinada por la dosis implantada de Ti, que dependerá de cada muestra. El dopado de la banda intermedia se realiza simulando un dopante superficial con una energía de ionización nula, de tal forma que desde 0 K todos los portadores en la banda intermedia ya están ionizados, y así se simula una banda metálica. La movilidad en la banda de valencia del material (banda intermedia simulada) se reduce hasta valores en el rango de $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, que es el rango de movilidades medido a muy baja temperatura (ver figura 5.11). Los parámetros típicos del Si en este nuevo material, tales como densidad efectiva de estados en la banda de conducción o afinidad electrónica, no se alteran. El resultado es que la banda de valencia actúa como banda intermedia, y se consigue simular un semiconductor con banda intermedia pero sin banda de valencia. La estructura de bandas completa es una heterounión y puede verse en la figura 5.17.

- El espesor de la capa superior se fija en 20 nm, 60 nm y 80 nm para las muestras implantadas con dosis de 10^{15} cm^{-2} , $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y 10^{16} cm^{-2} , respectivamente. Estos son los datos obtenidos en el capítulo 3 mediante las medidas ToF-SIMS. La distancia entre la banda de conducción y la banda intermedia se establece en 0.36 eV, ya que como se verá, esta distancia es la que mejor resultados da para simular las medidas experimentales. Como hipótesis, se establece que la concentración de portadores en la banda intermedia es igual al número de átomos de Ti que la forman, es decir, que cada átomo de Ti proporciona tan solo un portador. La concentración de huecos en la banda intermedia se fija, mediante el dopado tipo p, en $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y $7.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, siguiendo la expresión $[Ti] = 0.6D/t$ anteriormente comentada, donde D es la dosis de implantación y t el espesor de la capa. La densidad efectiva de estados en la banda intermedia se fija como el doble de la concentración de huecos.
- Para simular las medidas de resistencia de hoja se colocan contactos cuadrados de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ en las esquinas de la muestra, contactando la capa superior. Se introduce una corriente determinada entre dos terminales contiguos y se mide la tensión producida entre los otros dos terminales. Se aplica entonces la ecuación de van der Pauw.
- Para simular las medidas IV transversales se coloca un contacto rectangular en la capa superior, un anillo de guarda alrededor de dicho contacto, y un contacto trasero en la capa inferior. Se aplica entonces una tensión entre el contacto delantero y el trasero, y se mide la corriente entre los mismos contactos. El anillo de guarda se polariza a la misma tensión que el contacto delantero. Se varía entonces la tensión aplicada y se obtiene una característica IV.

En la figura 5.15 se presentan los resultados de la simulación de la resistencia de hoja variando la temperatura para 3 muestras implantadas con 3 dosis diferentes, 10^{15} cm^{-2} , $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y 10^{16} cm^{-2} , y recocidas con láser pulsado con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Como se observa los resultados simulan con bastante precisión las medidas experimentales. Por encima de 200 K, es decir, en el rango de temperaturas en el que la capa implantada y el sustrato están acoplados, la simulación reproduce casi exactamente los resultados, siendo la muestra que mejor se simula la de menor dosis. Además, el punto en el cual se produce el desacoplo, es decir, el mínimo de la resistencia de hoja, se ajusta casi perfectamente en las simulaciones. Hay que comentar que este punto depende enormemente del bandgap elegido para el semiconductor con banda intermedia.

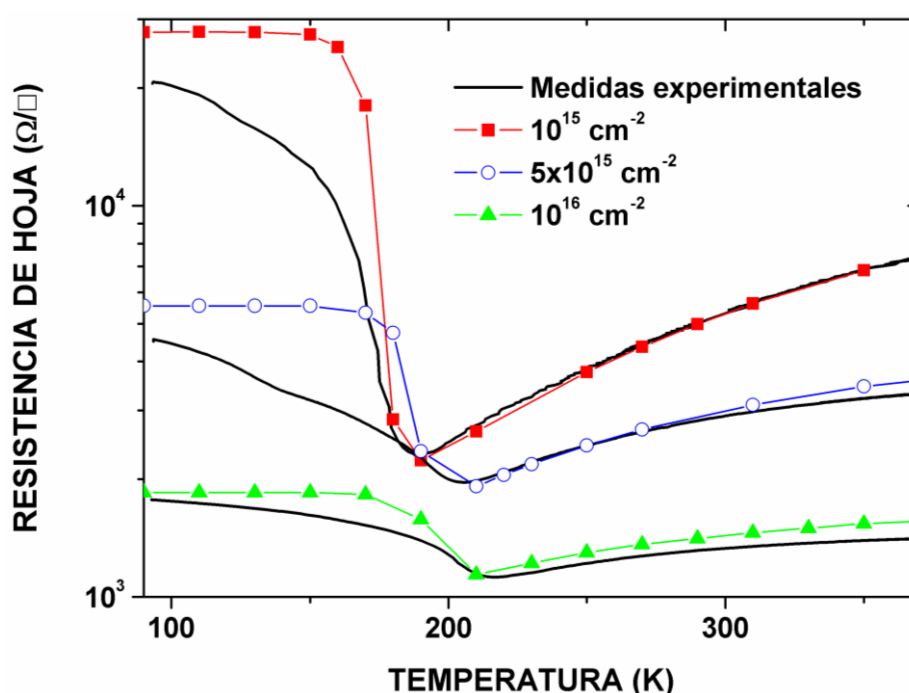


Figura 5.15 Resultados de la simulación de la resistencia de hoja en función de la temperatura con el modelo en ATLAS.

Por otro lado, la resistencia de hoja simulada a muy bajas temperaturas, es directamente la concentración de huecos en la banda intermedia multiplicada por la movilidad de los mismos (teniendo en cuenta la carga del electrón y el espesor de la capa). Este valor resulta ser constante con la temperatura como se aprecia en la figura 5.15. Por último, el incremento de la resistencia de hoja en la región de desacoplo al disminuir la temperatura también está presente en la simulación. No obstante, la simulación muestra un cambio mucho más brusco que las medidas experimentales. Una posible razón es la existencia de conducción por los bordes de las muestras en las medidas experimentales, que podría reducir la resistencia total medida y suavizar la transición. Debido a que los bordes de las muestras son una zona muy dañada, podrían existir

estados superficiales que permitieran una conducción apreciable. La simulación en ATLAS no incluyó este posible camino de conducción adicional por los bordes de las muestras.

Para profundizar un poco más en el efecto del desacoplo a partir de las simulaciones presentadas, se realizaron en el entorno ATLAS cortes transversales en un lateral de la muestra, de forma similar a la representación de la figura 4.4, para determinar las líneas equipotenciales entre los contactos entre los cuales se introducía la corriente en la configuración de van der Pauw. Como referencia, el electrodo por el que se introduce la corriente es siempre el electrodo 1. Se realizaron cortes a dos temperaturas diferentes, a 90 K (figura 5.16.a y 5.16.c), con el sustrato supuestamente desacoplado, y a 300 K (figura 5.16.b y 5.16.c), con la bicapa en paralelo.

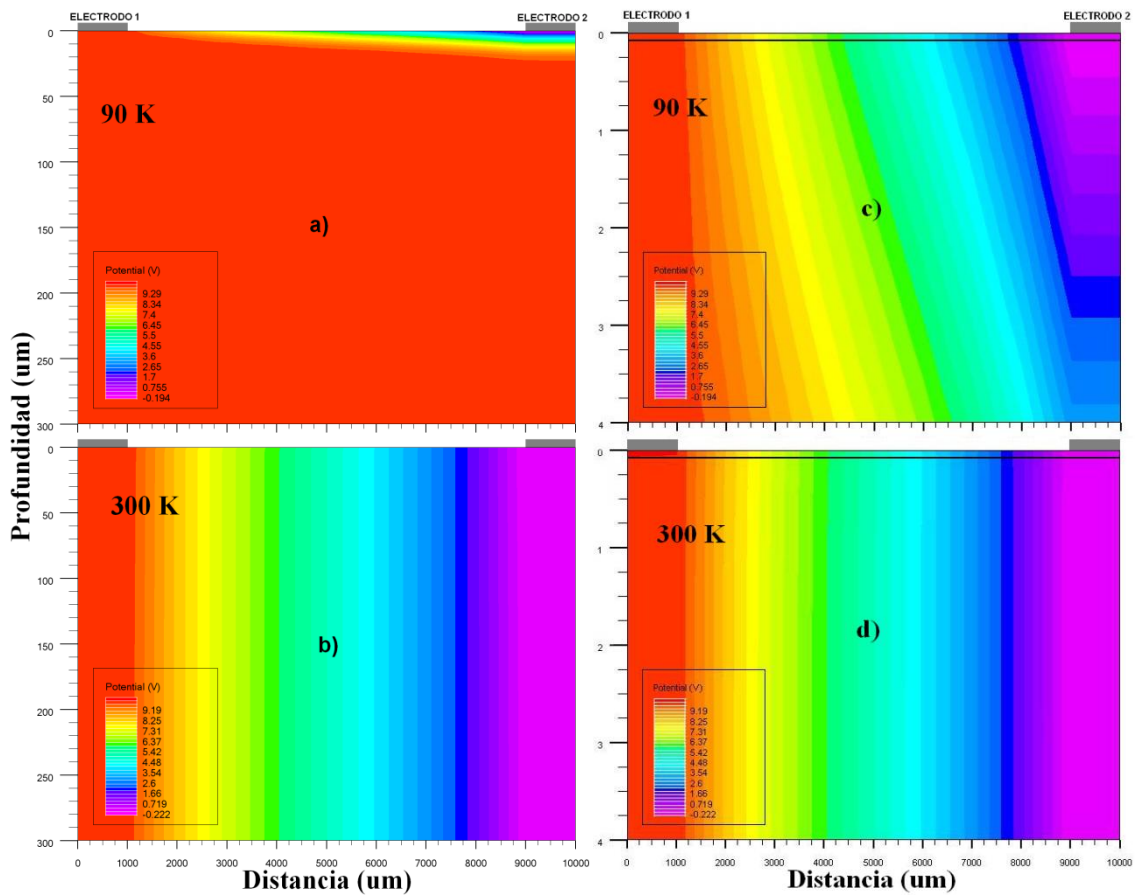


Figura 5.16 Equipotenciales en un corte transversal a los contactos en la configuración de van der Pauw a 90 K y a 300 K en el modelo de ATLAS.

A 90 K el sustrato se pone al potencial del electrodo por el que entra la corriente, indicando que la resistencia de la interfaz bajo el electrodo 1 es prácticamente nula. Dado que el sustrato es equipotencial, no fluye corriente a través de él, y la única corriente fluye por la capa implantada, es decir, que existe un evidente desacoplo. El fenómeno de desacoplo se presenta cuando la capa implantada está polarizada en inversa en relación con el sustrato (ver figura 5.8), mientras que en la polarización directa no existe bloqueo de la corriente. Esto explica por qué

hay una caída de tensión en el electrodo 2. En la figura 5.16.c se representa una ampliación de la figura 5.16.a de la capa implantada. Como se aprecia, las líneas equipotenciales en dicha capa son perpendiculares a la superficie, indicando que la corriente fluye paralela a la misma.

Sin embargo, a 300 K las líneas equipotenciales son perpendiculares a la superficie de la muestra en todo el espesor, lo que indica que la corriente fluye paralela a dicha superficie, de un contacto a otro, pero en la bicapa completa. Esto se muestra en la figura 5.16.b. En la figura 5.16.d se muestra una ampliación de las líneas equipotenciales en la superficie, y se puede observar que la forma es la misma. Ahora la corriente fluye por la capa implantada y por el sustrato, por lo que están en paralelo. Este resultado demuestra que la dinámica de la simulación es congruente con la hipótesis expuesta sobre el funcionamiento de la bicapa y con el fenómeno de desacoplo observado.

En cuanto a la estructura de bandas simulada, en la figura 5.17 pueden verse los resultados a 90 K y a 300 K en equilibrio para una de las muestras. El nivel de Fermi es constante en toda la estructura y se sitúa en la banda de valencia de la capa implantada (banda intermedia simulada). La diferencia principal de la estructura de bandas de la figura 5.17 con la de la figura 5.13 estriba en la desaparición de la banda de valencia de la capa implantada, tal y como se especifica en el modelo.

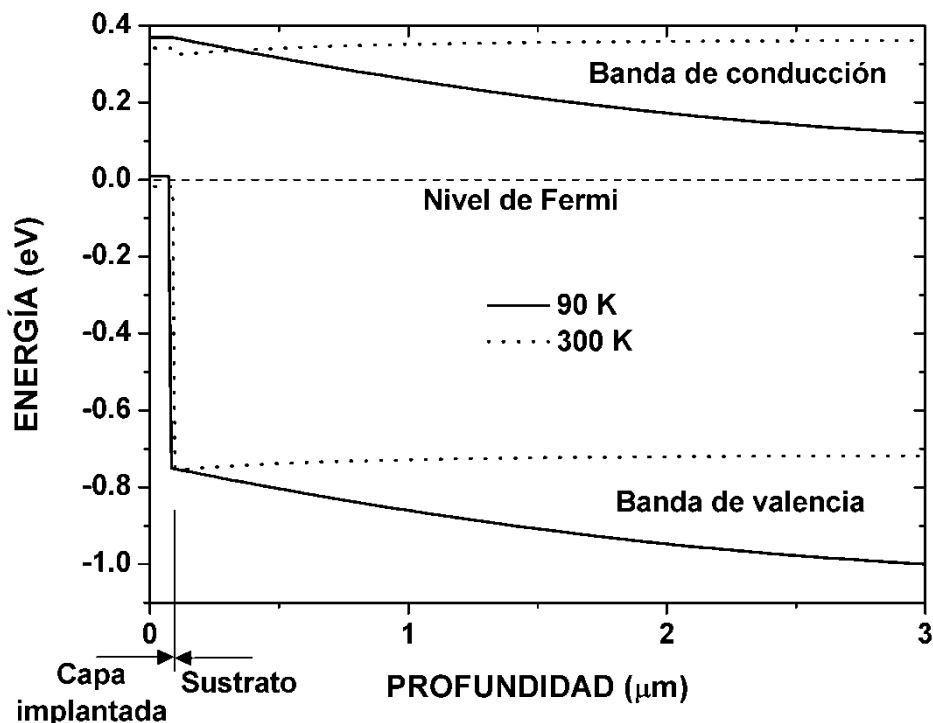


Figura 5.17 Estructura de bandas en función de la profundidad a 90 K y a 300 K en el modelo de ATLAS.

Los portadores en la banda de conducción del sustrato ven una barrera de potencial hacia la banda de conducción de la capa implantada a 90K, pero a 300 K la barrera de potencial

es despreciable. La banda de valencia no existe en la capa implantada y en el sustrato tiene la misma forma que la banda de conducción. La barrera de potencial en la banda de conducción a 90 K debería ser del orden de 0.26 eV, ya que se ha situado la banda intermedia a 0.36 eV y el nivel de Fermi en el sustrato debería estar en torno a 0.1 eV de la banda de conducción (ver figura 5.14). La barrera de potencial simulada a 3 μm es aproximadamente 0.27 eV. A 300 K la barrera de potencial debería ser de 0,01 eV (situando la banda intermedia a 0.36 eV y según la variación del nivel de Fermi en el sustrato vista en la figura 5.14), y en la figura 5.17 se ve que, obviando la deformación que se produce justo en la interfaz, que la barrera de potencial es prácticamente despreciable.

Por último, en la figura 5.18 se muestran los resultados de las simulaciones de las medidas transversales. A baja temperatura el efecto de desacoplo se refleja en la característica rectificante de de las medidas IV. Conforme la temperatura se incrementa se observa una transición hacia una característica más óhmica, que prácticamente es lineal a 200 K, es decir, justo a la temperatura a la que se produce el desacoplo en las medidas experimentales.

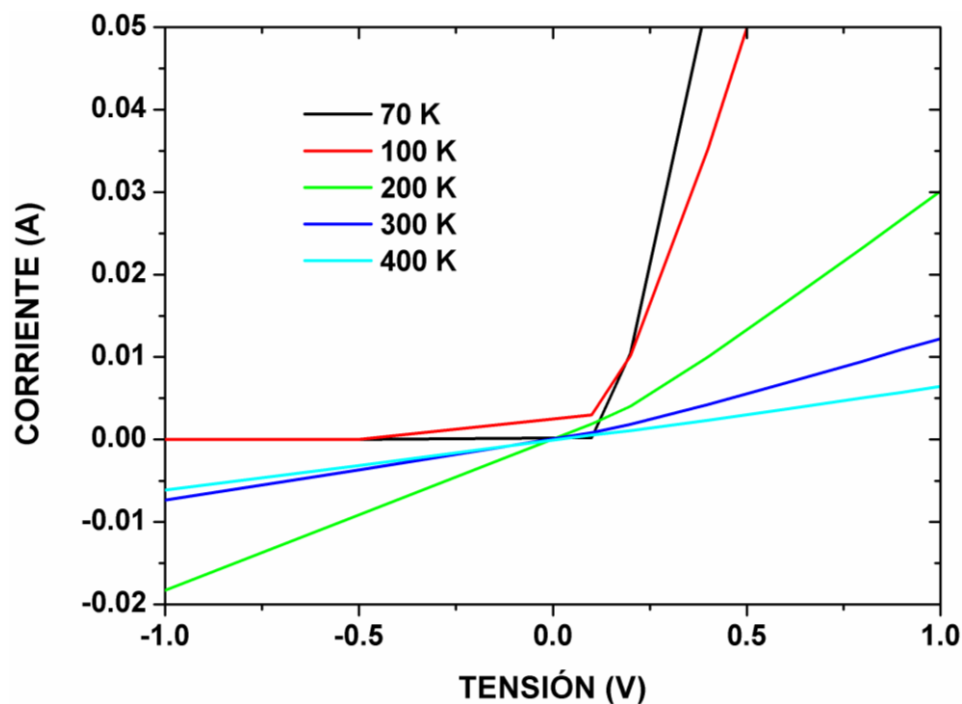


Figura 5.18 Resultado de la simulación de las medidas IV transversales para temperaturas en el rango 70 – 400 K en el modelo de ATLAS.

La conclusión es por tanto que la simulación en ATLAS también reproduce el comportamiento de las medidas transversales en cuanto al fenómeno de desacoplo. Sin embargo existen ciertas diferencias con la caracterización experimental. Si se comparan la figura 5.7 y la figura 5.18, se puede apreciar como la tendencia de la resistencia transversal es la contraria. En las medidas experimentales la resistencia parece disminuir con la temperatura, mientras que

para la simulación la resistencia aumenta. Debido a que la barrera de potencial va disminuyendo se podría esperar que la resistencia transversal decreciera con la temperatura, como ocurre en las medidas experimentales. No obstante, dado que en el sustrato la concentración de portadores es constante en este rango de temperaturas y la movilidad es siempre decreciente, la resistencia siempre aumenta.

Por otro lado, en la figura 5.7 puede verse como el codo de la característica no lineal a 90 K se encuentra en torno a 4 V, mientras que en la simulación el codo está en 0 V. Es necesario ampliar el estudio en este aspecto para verificar si las diferencias responden únicamente a la falta de recursos en el entorno ATLAS para poder simular un material con banda intermedia o si efectivamente se podría mejorar la simulación modificando algunos parámetros o añadiendo nuevos.

La simulación en el entorno ATLAS de un material con banda intermedia mediante un semiconductor tipo p de bandgap reducido con un alto dopado en la banda de valencia consigue reproducir los resultados experimentales para la resistencia de hoja, así como verificar muchas de las hipótesis planteadas sobre el funcionamiento de la bicapa, como por ejemplo el fenómeno de desacoplo o la estructura de bandas. Los parámetros de simulación del material de banda intermedia, como espesores, dopados o movilidades, responden a los valores medidos experimentalmente de las diversas propiedades físicas que se simulan.

En la tabla 5.1 se resumen los valores usados para los diferentes parámetros en el modelo en ATLAS. La dosis de implantación es un parámetro fijo determinado a priori, el espesor de la capa implantada t_1 se obtuvo mediante ToF-SIMS, la concentración de huecos en la banda intermedia p_{h1} se determinó mediante la ecuación $p_{h1} = 0.6D/t_1$ (D es la dosis de implantación) asumiendo un perfil de impurezas constante y una pérdida aproximada de Ti de un 40% debido al recocido PLM con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 , la movilidad de los huecos en la banda intermedia μ_{h1} se caracterizó a muy baja temperatura obteniendo un valor en el rango de $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y la densidad efectiva de estados en la banda intermedia se supuso igual al doble de la concentración de portadores.

Los valores de todos los anteriores parámetros responden a medidas experimentales realizadas sobre las muestras cuyo comportamiento eléctrico se quería modelar o a hipótesis concretas. El único parámetro desconocido que se ajustó para simular las medidas experimentales fue la distancia entre la banda intermedia y la banda de conducción $E_C - E_{BI}$. La concentración de portadores en la banda de conducción de la capa implantada es un parámetro directamente dependiente de $E_C - E_{BI}$ y está gestionado por el entorno ATLAS, que simula la generación banda a banda, por lo que no hubo que determinarlo. En cambio, la movilidad de dichos portadores sí que podría haberse modelado en función de la concentración de impurezas

en la red o de la calidad cristalina de la capa. Sin embargo, se vio que la sensibilidad de los resultados a este parámetro era despreciable, pudiendo barrer su magnitud en todo el rango de valores coherentes (desde cero hasta la máxima movilidad del Si) sin que ello afectase al resultado. Como se comentó, en la capa implantada los electrones en la banda de conducción no tienen una influencia apreciable en la conducción, por lo que su modelado no es de interés en este rango de temperaturas.

Los parámetros de transporte del sustrato fueron modelados simplemente indicando al entorno ATLAS que simulara un nivel donar con una concentración de portadores de $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, encargándose el mismo simulador de usar el mejor modelo posible para la movilidad. En cuanto a la influencia cualitativa de los diferentes parámetros en el modelo, se pudo observar que la temperatura a la que se da el cambio de comportamiento (aproximadamente 200 K) era muy dependiente de $E_C - E_{BI}$, desplazándose hacia mayores temperaturas cuando dicho parámetro crecía y viceversa. En cambio, la resistencia de hoja constante a bajas temperaturas es inversamente proporcional a p_{h1} , μ_{h1} y t_1 .

Dosis (cm^{-2})	10^{15}	5×10^{15}	10^{16}
t_1 (nm)	20	60	80
$E_C - E_{BI}$ (eV)	0.36	0.36	0.36
p_{h1} (cm^{-3})	3×10^{20}	5×10^{20}	7.5×10^{20}
N_{BI} (cm^{-3})	6×10^{20}	10^{21}	1.5×10^{21}
μ_{h1} (cm^2/Vs)	0.4	0.4	0.6

Tabla 5. 1 Resumen de los parámetros usados en el modelo en ATLAS.

Los intentos de realizar simulaciones para la movilidad de la bicapa en el entorno ATLAS llevaron a problemas de convergencia. Lo mismo resultó para la simulación de la relación de tensiones $V/\Delta V$ desarrollada en la ecuación 4.20. Sin embargo, en este caso, la simulación a bajas y a altas temperaturas resultaba en un valor muy próximo a $V/\Delta V = \propto \pi/\ln 2$, que es el valor esperado cuando $F = 0$ o $F = 1$. Para valores intermedios de temperaturas, el valor de la relación $V/\Delta V$ crece teóricamente, encontrando en las simulaciones de nuevo problemas de convergencia. En estos aspectos se profundizará en el modelo analítico descrito a continuación.

5.4.3 MODELO ANALÍTICO DE LA BICAPA

Para analizar los resultados experimentales de las medidas eléctricas, tanto la caracterización de la resistividad y del efecto Hall con la temperatura, como los mecanismos

limitantes de la conducción transversal y el fenómeno de desacoplo, se desarrollará un modelo analítico en el que la conducción entre los contactos en la configuración de van der Pauw y el sustrato se supondrá con una característica no lineal. Esta característica no lineal se ha representado en la figura 5.19 por 4 diodos, los cuales limitarían el paso de la corriente entre el sustrato y la capa implantada, desacoplándolos. Como se ha comentado, la resistencia al paso de la corriente desde el contacto al sustrato, depende de las propiedades de transporte eléctrico de la capa implantada y de la resistencia que impone la interfaz. La resistencia debida a la capa implantada podría calcularse con la siguiente expresión:

$$\frac{R_t}{2} = \rho_1 \frac{t_1}{S_c} = R_{s1} t_1 \frac{t_1}{S_c} \quad (5.2)$$

donde ρ_1 es la resistividad de la capa implantada, que dependerá de los parámetros de transporte de dicha capa, y por lo tanto de la temperatura. S_c es el área del contacto (ver figura 5.20) y t_1 es el espesor de la capa implantada. La resistencia de hoja de la capa implantada, considerando la conducción en paralelo por la banda intermedia (huecos) y la conducción por la banda de conducción (electrones), se podría calcular con la siguiente expresión:

$$R_{s1} = \frac{1}{G_{sh1} + G_{se1}} \quad (5.3)$$

Donde G_{sh1} es la conductancia de hoja de los huecos en la banda intermedia, G_{se1} es la conductancia de hoja de los electrones en la banda de conducción de la capa implantada:

$$G_{se1} = q\mu_{e1}n_{e1}t_1 \quad (5.4)$$

$$G_{sh1} = q\mu_{h1}p_{h1}t_1 \quad (5.5)$$

q es la carga del electrón. Debido a la alta concentración de huecos en la banda intermedia, G_{sh1} será siempre mucho mayor que G_{se1} , y ya la resistencia $R_t/2$ vendrá prácticamente determinada por los parámetros de la banda intermedia. Usando valores medios obtenidos en medidas experimentales para la conductancia de hoja de la banda intermedia se puede ver que la resistencia introducida por la capa implantada es despreciable. Por ejemplo, con los valores de la tabla 5.1 y considerando un contacto de tamaño de 1 mm^2 , la resistencia introducida por la capa implantada, despreciando G_{se1} , es de $10.4 \text{ } \mu\Omega$ para la dosis de 10^{15} cm^{-2} , de $18.6 \text{ } \mu\Omega$ para la dosis de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y de $11 \text{ } \mu\Omega$ para la dosis de 10^{16} cm^{-2} .

No obstante, es interesante estimar la concentración de electrones en la banda de conducción de la capa implantada para verificar que la conductancia asociada a dichos electrones es despreciable. Para realizar este cálculo, hay que considerar que el nivel de Fermi

esta clavado en la banda intermedia a todas las temperaturas, y la concentración de portadores puede determinarse por tanto mediante la estadística tradicional de Maxwell-Boltzmann:

$$n_{e1} = N_C \times e^{-(E_C - E_{IB})/kT} \quad (5.6)$$

$$N_C \cong 6.2 \times 10^{15} T^{3/2} (cm^{-3}) \quad (5.7)$$

Donde N_C es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción, $E_C - E_{IB}$ es la distancia entre la banda intermedia y la banda de conducción, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Para los valores de p_{h1} y $E_C - E_{IB}$ de la tabla 5.1, n_{e1} es mucho menor que p_{h1} en el rango de temperaturas analizado, por lo que se puede verificar la hipótesis de que la concentración de huecos en la banda intermedia es constante en todo el rango de temperaturas.

La resistencia de la ecuación 5.2 tiene un carácter lineal, y aunque una fuerte variación de la resistencia en una capa superficial podría explicar el fenómeno de desacoplo con la temperatura [14, 15, 22, 23], no puede explicar el carácter no lineal de las medidas IV presentadas (ver figura 5.7). Sin embargo, la resistencia introducida por la interfaz entre la capa implantada y el sustrato, si tiene un carácter no lineal.

En primer lugar, los portadores en la banda de conducción de la capa implantada podrían libremente pasar a la banda de conducción del sustrato, ya que para ellos no existe barrera de potencial. No obstante, a baja temperaturas no existen apenas portadores en la banda de conducción de la capa implantada. Por otro lado, los portadores de la banda de conducción del sustrato necesitan sobrepasar la barrera de potencial para poder pasar a la banda de conducción de la capa implantada.

A partir de las curvas transversales IV medidas y representadas en la figura 5.7, se ha modelado el comportamiento de la interfaz como un dispositivo rectificador (ver figura 5.19) a baja temperatura. En la caracterización en configuración de van der Pauw, la corriente que entra y sale del sustrato siempre encontrará uno de los dispositivos rectificadores en directa y otro en inversa, siendo el dispositivo en inversa el que produzca el bloqueo de la corriente. A partir de cierta temperatura, en torno a los 200 K, el desacoplo desaparece. Por lo tanto, a bajas temperaturas, la polarización en directa de la interfaz podría ser modelada como un cortocircuito, y a la polarización en inversa será modelada como una resistencia serie alta, determinada a partir de la corriente de saturación del dispositivo rectificador, que dependerá del valor de la barrera de potencial.

Este modelo no explica de forma adecuada las medidas transversales IV, ya que en realidad, la polarización en directa del dispositivo rectificador dependerá de la barrera de potencial entre la banda de conducción de la capa implantada y la banda de conducción del

sustrato. Se ha supuesto que para la polarización directa dicha barrera de potencial es nula al considerar como equivalente un cortocircuito, ya que es la polarización en inversa la que limita realmente el paso de la corriente y la que produce el efecto de desacoplo. No obstante, este modelo explicará de forma completa las medidas de resistividad y efecto Hall en configuración de van der Pauw, que es el principal objetivo de este capítulo, y la suposición de un cortocircuito como modelo equivalente en directa simplifica notablemente el modelo.

El comportamiento eléctrico de la interfaz ha sido modelado en la referencia [24], de la cual se extrae que la corriente de saturación tiene una variación con la temperatura que depende de la distancia entre la banda intermedia y la banda de conducción de la misma forma que la expresión 5.6. Así pues, se puede obtener con dicha dependencia una expresión analítica completa para la resistencia transversal introducida por la capa implantada y para la resistencia de la interfaz:

$$R_t = \frac{1}{G_t} = A e^{(E_C - E_{IB})/kT} \quad (5.8)$$

El prefactor A tendrá unidades de ohmios, e incluirá todos los factores geométricos, propiedades de transporte eléctrico de la capa implantada y los parámetros asociados a la corriente de saturación del elemento rectificador. El factor A será tratado como un parámetro de ajuste. De esta forma, se obtiene un modelo simple pero preciso para el fenómeno del desacoplo.

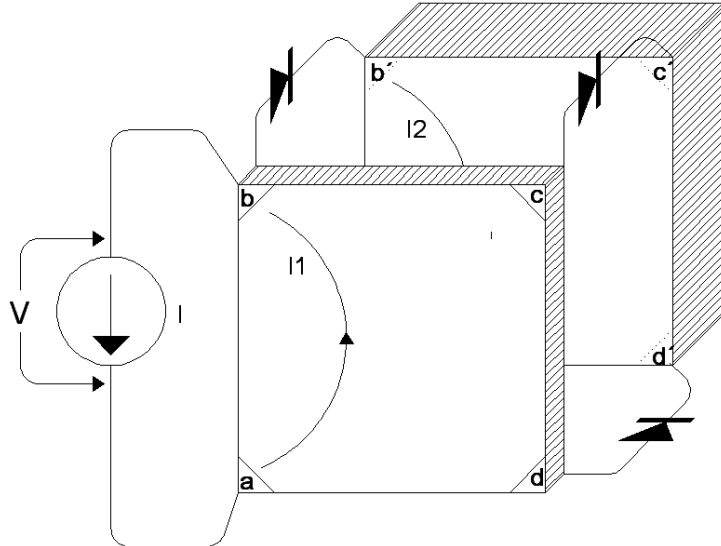


Figura 5.19 Representación de la estructura de la bicapa en configuración de van der Pauw desglosada.

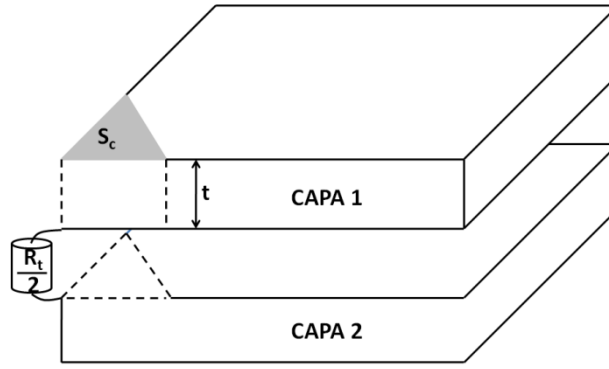


Figura 5.20 Representación de la resistencia transversal entre el contacto y el sustrato.

Usando las ecuaciones 4.32 – 4.34, se puede definir un modelo analítico para la bicapa, en la que la capa superficial tiene una banda intermedia. De esta forma habría una capa con 2 tipos de portadores y un sustrato tipo n debajo. La resistencia de hoja de la bicapa vendría dada por:

$$R_s = \frac{G_{sh1} + G_{se1} + G_{se2}F^2}{(G_{sh1} + G_{se1} + G_{se2}F)^2} \quad (5.9)$$

Donde G_{se2} es la conductancia de los electrones en la banda de conducción del sustrato y F es la función de desacoplo. La movilidad y la concentración de portadores de hoja de la bicapa vendrían dadas por:

$$\mu = \frac{\mu_{h1}G_{sh1} - \mu_{e1}G_{se1} - \mu_{e2}G_{se2}F}{G_{sh1} + G_{se1} + G_{se2}F^2} \quad (5.10)$$

$$n_s = \frac{1}{q} \frac{(G_{sh1} + G_{se1} + G_{se2}F)^2}{\mu_{h1}G_{sh1} - \mu_{se1}G_{se1} - \mu_{se2}G_{se2}F} \quad (5.11)$$

μ_{h1} es la movilidad de los huecos de la banda intermedia y μ_{e2} es la movilidad de los electrones en la banda de conducción del sustrato. Las distintas conductancias vienen determinadas por:

$$G_{se2} = q\mu_{e2}n_{e2}t_2 \quad (5.12)$$

Donde p_{h1} es la concentración de huecos en la banda intermedia, n_{e2} es la concentración de electrones en la banda de conducción del sustrato, y t_2 es el espesor del sustrato.

En las medidas experimentales existen 3 rangos de temperatura claramente diferenciados:

- a. A muy baja temperatura, donde el sustrato se encuentra completamente desacoplado ($F = 0$) y la concentración de electrones en la banda de conducción de la capa implantada es despreciable ($G_{se1} \approx 0$). La movilidad medida experimentalmente tenderá a la movilidad de

la banda intermedia, y la concentración de portadores tenderá a la concentración de huecos en la banda intermedia. Esto modelaría el cambio de signo del factor Hall encontrado experimentalmente a baja temperatura:

$$R_s = \frac{1}{q\mu_{h1}p_{h1}t_1} \quad (5.13)$$

$$\mu = \mu_{h1} \quad (5.14)$$

$$n_s = p_{h1}t_1 \quad (5.15)$$

- b. A temperaturas intermedias, donde se produce el cambio de signo del factor Hall de la bicapa, pasando de ser positivo (tipo p) a ser negativo (tipo n) conforme la temperatura aumenta. El sustrato sigue prácticamente desacoplado y aunque la función de desacoplo siga siendo muy baja ($F \approx 0$), dado que el espesor del sustrato es mucho mayor que el de la capa implantada, un valor extremadamente pequeño de F podría hacer que $\mu_{e2}G_{se2}F > \mu_{h1}G_{sh1}$, cambiando el signo del factor Hall. Por ejemplo, si a 50 K se acepta una concentración de huecos en la banda intermedia de 10^{20} cm^{-3} , con una movilidad de $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, un espesor de la capa implantada de 50 nm, una concentración de electrones en la banda de conducción del sustrato de $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, con una movilidad de $2 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y un espesor del sustrato de 300 μm , un valor de la función de desacoplo de 5×10^{-7} haría cierta la anterior desigualdad. Este valor para la función de desacoplo podría venir determinado por corrientes de saturación inversa en la interfaz. Justo a la temperatura en la que se produzca el cambio de signo del factor Hall se debería medir una movilidad efectiva nula y una concentración de portadores efectiva teóricamente infinita. Lógicamente, lo que se medirá experimentalmente será una movilidad despreciable y una concentración de portadores muy alta. En este rango de temperaturas las medidas experimentales responden al modelo completo descrito en las ecuaciones 5.9 – 5.11.
- c. A temperaturas más altas el sustrato comienza a acoplarse ($F \rightarrow 1$) y las medidas experimentales responden también al modelo completo descrito en las ecuaciones 5.9 – 5.11.

Una vez modelada la resistencia transversal R_t , la función de desacoplo se puede calcular con la ecuación 4.6:

$$F = \frac{G_t}{G_t + G_{pe2}} \quad (5.16)$$

Con $G_{pe2} = G_{se2}/\alpha$, donde α dependerá de la relación de tamaño entre los contactos y la muestra (ver apartado 4.2). Una forma sencilla de obtener una estimación experimental para la

función de desacoplo puede formularse relacionando la resistencia de hoja de la bicapa con la relación entre las tensiones en el cálculo de dicha resistencia de hoja en la topología de van der Pauw. Por ejemplo usando las ecuaciones 4.15 y 4.20, se llega a:

$$F = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4C}}{2}; C = \frac{R_{s2}}{R_s} \left[\frac{\alpha \pi / \ln 2}{V/\Delta V} - \left(\frac{\alpha \pi / \ln 2}{V/\Delta V} \right)^2 \right] \quad (5.17)$$

Donde R_{s2} , R_s y $V/\Delta V$ son parámetros que pueden obtenerse experimentalmente y α se puede estimar a partir de la relación entre el tamaño de los contactos y el tamaño de la muestra. Como se comentó en el capítulo 4, cuando las dos capas están perfectamente en paralelo ($F = 1$) o perfectamente desacopladas ($F = 0$), resulta que el valor de la relación entre las tensiones es el mismo: $V/\Delta V = \alpha \pi / \ln 2$. En ese caso, se obtiene el valor de $C = 0$. Lo cual determina que para la región de acoplo ($0.5 < F < 1$) se debe tomar la raíz positiva en la ecuación 5.17, mientras que para la región de desacoplo ($0 < F < 0.5$) se debe tomar la raíz negativa.

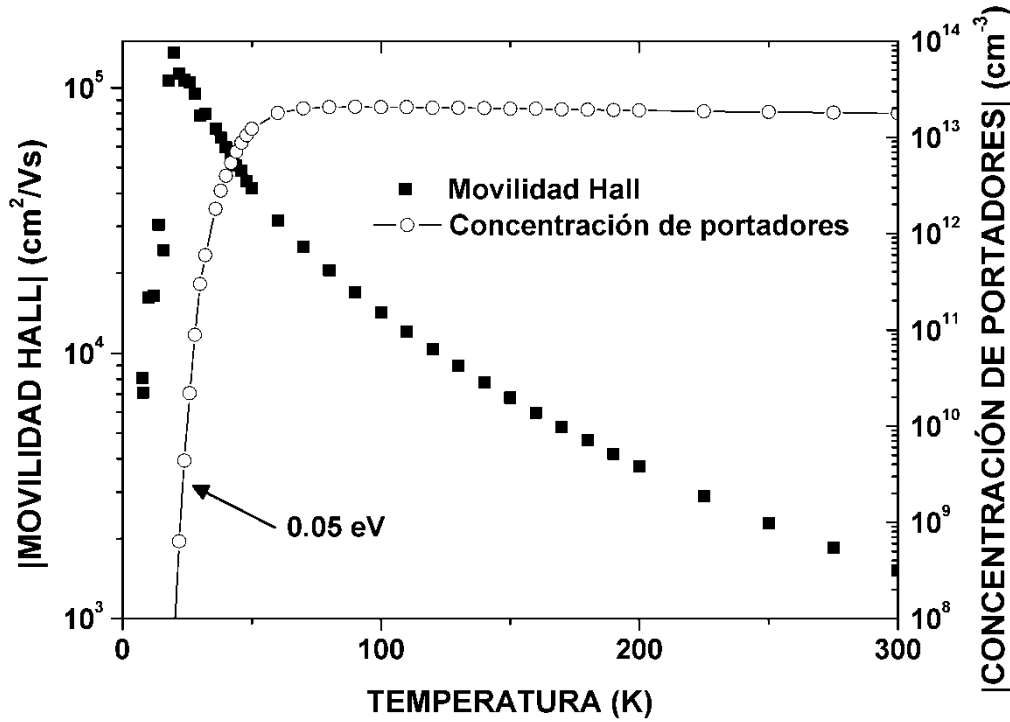


Figura 5.21 Valor absoluto de la movilidad Hall y de la concentración de portadores en función de la temperatura en el rango 7 – 300 K medidos en una muestra de Si tipo n de referencia.

Para completar el modelo, los parámetros asociados al sustrato fueron extraídos de la caracterización experimental. Como se muestra en la figura 5.21, la concentración de portadores en el sustrato responde a una ionización superficial de aproximadamente 0.05 eV, con una concentración máxima de portadores de alrededor de $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. No obstante, en el rango de interés, 90K – 370 K, se puede considerar que la concentración de portadores en el sustrato es constante. En cuanto a la movilidad, a partir de unos 20 K la dispersión por fonones de la red es

el mecanismo dominante, y su variación responde a una característica potencial. Por debajo de unos 90 K las propiedades del sustrato son irrelevantes, ya que el fenómeno de desacoplo hace que solo influyan las propiedades de la capa implantada.

En cuanto a las propiedades de transporte en la banda de conducción de la capa implantada, la concentración de portadores viene fácilmente determinada por la ecuación 5.6, mientras que para la movilidad se supondrá una variación potencial con la misma forma que la movilidad en la banda de conducción del sustrato. Esta aproximación suele ser buena por encima de unos 20 K, ya que por debajo empieza a separarse de las medidas experimentales, sobre todo a muy baja temperatura, donde comienza a ser importante la dispersión por impurezas ionizadas. De todas formas, a muy bajas temperaturas la concentración de portadores en la banda de conducción de la capa implantada es despreciable, por lo que la forma de estimar la movilidad en ese rango es irrelevante.

Evidentemente la magnitud de la movilidad de los electrones en la capa implantada será menor que la del sustrato, debido a la gran cantidad de impurezas de Ti, y a la peor calidad cristalina de algunas muestras en comparación con el sustrato, y este parámetro sería un factor a estudiar. No obstante, debido a la magnitud de la concentración de huecos en la banda intermedia, y pese a su bajísima movilidad, en el cálculo de las propiedades de transporte eléctrico mediante las ecuaciones 5.9 – 5.11 los factores correspondientes a los electrones de la banda de conducción de la capa implantada serán en todo momento despreciables. Dichos factores también serán despreciables con respecto a los del sustrato, debido al mayor espesor de éste. Por ello el modelado de la movilidad en la banda de conducción de la capa implantada no tiene especial interés. No obstante, las propiedades de los electrones en la banda de conducción de la capa implantada resultan determinantes en el efecto del desacoplo, aunque en este caso se incluyen en el prefactor A de ajuste.

Por último, es posible caracterizar directamente las propiedades de los portadores de la banda intermedia, concentración de portadores y movilidad de los mismos, a muy bajas temperaturas, según las ecuaciones 5.14 y 5.15, cuando el sustrato está desacoplado y la concentración de portadores en la banda de conducción de la capa implantada es despreciable. Se considerará que dicha concentración de portadores es aproximadamente constante en todo el rango de temperaturas caracterizado, ya que la generación desde la banda intermedia a la banda de conducción es en comparación muy débil.

Si se considera que todos los átomos de Ti implantados contribuyen a la formación de la banda intermedia, se podría estimar la concentración de portadores multiplicando el número de átomos de Ti en la red, siempre que tal concentración supere el límite de Mott, por la cantidad de electrones que proporciona cada átomo de Ti. En teoría, cada átomo de Ti es capaz de

proporcionar entre 1 y 4 electrones, pues tiene valencia 4. En cuanto a la movilidad de los huecos en la banda intermedia, se supondrá que, dado que es una banda degenerada y estrecha, la movilidad será aproximadamente constante en todo el rango de temperaturas [25, 26]. Experimentalmente se han llegado a medir movilidades por debajo de $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (ver figura 5.11), por lo que se estimaran valores en este rango.

Hay que comentar que el modelo no depende de la naturaleza de los portadores en la banda intermedia, ya que el fenómeno de desacoplo depende únicamente de la generación de portadores entre la banda intermedia y la banda de conducción, y de la barrera de potencial de la interfaz. Si los portadores en la banda intermedia se comportaran como electrones en vez de cómo huecos, la única diferencia sería que a muy baja temperatura se mediría un factor Hall negativo en vez de positivo, pero probablemente la magnitud estaría en el mismo rango. Como consecuencia de esto no habría un cambio de signo en el factor Hall. En la literatura existen modelos similares que se basan en la aparición de una conducción por banda de impurezas en diversos semiconductores [27 – 29] y estructuras en las que el fenómeno de desacoplo determina las propiedades de transporte eléctrico [22, 23].

5.4.4 COMPARACION DEL MODELO ANALÍTICO CON LAS MEDIDAS EXPERIMENTALES

A partir del modelo analítico desarrollado, y dando a los diferentes parámetros prácticamente los mismos valores que se usaron en el modelo de ATLAS, se obtienen los resultados mostrados en las figuras 5.22, 5.23 y 5.24. La única diferencia es el incremento de la distancia entre la banda intermedia y la banda de conducción a 0.38 eV y la introducción del factor A .

La resistencia de hoja obtenida con el modelo analítico es prácticamente la misma que se obtiene con ATLAS, y todo lo comentado en el apartado 5.4.2 para la resistencia de hoja obtenida con ATLAS es válido aquí también. En cuanto a la movilidad, se representa el valor absoluto de la misma, ya que la bicapa, en este rango de temperaturas, tiene un factor Hall negativo. Los resultados del modelo analítico para la movilidad reproducen fielmente todo el comportamiento en el rango de temperaturas 90 – 370 K. Por encima de 200 K, es decir, en la región donde la capa implantada y el sustrato están en paralelo, la movilidad decrece con la temperatura, y de forma brusca, por debajo de 200 K la movilidad comienza a decrecer cuando disminuye la temperatura. Además, la posición del máximo de la movilidad se ajusta bastante bien, y únicamente en la muestra de menor dosis el ajuste es un poco peor.

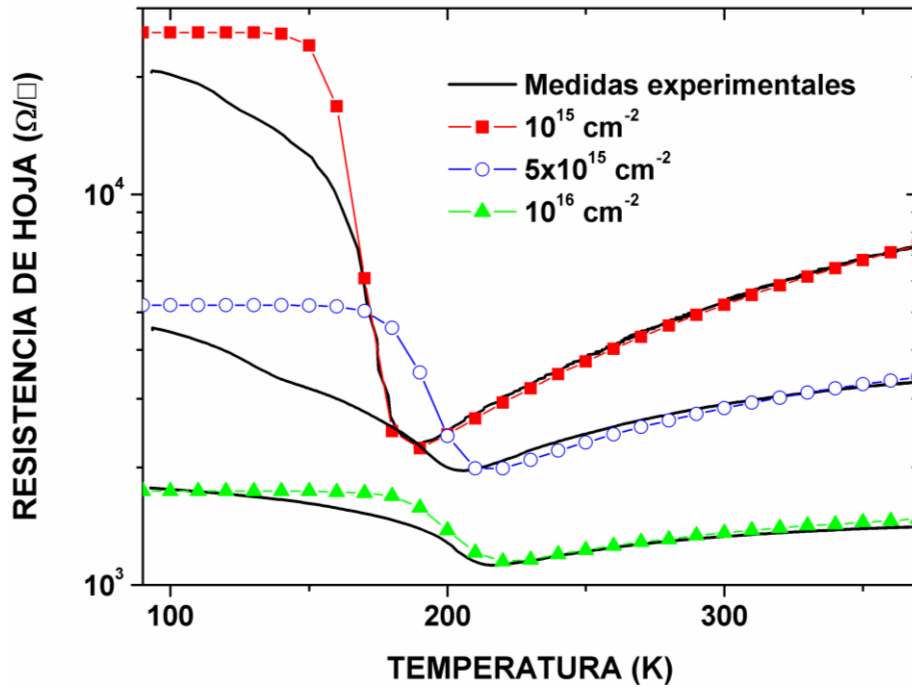


Figura 5.22 Resultados de la simulación de la resistencia de hoja en función de la temperatura con el modelo analítico.

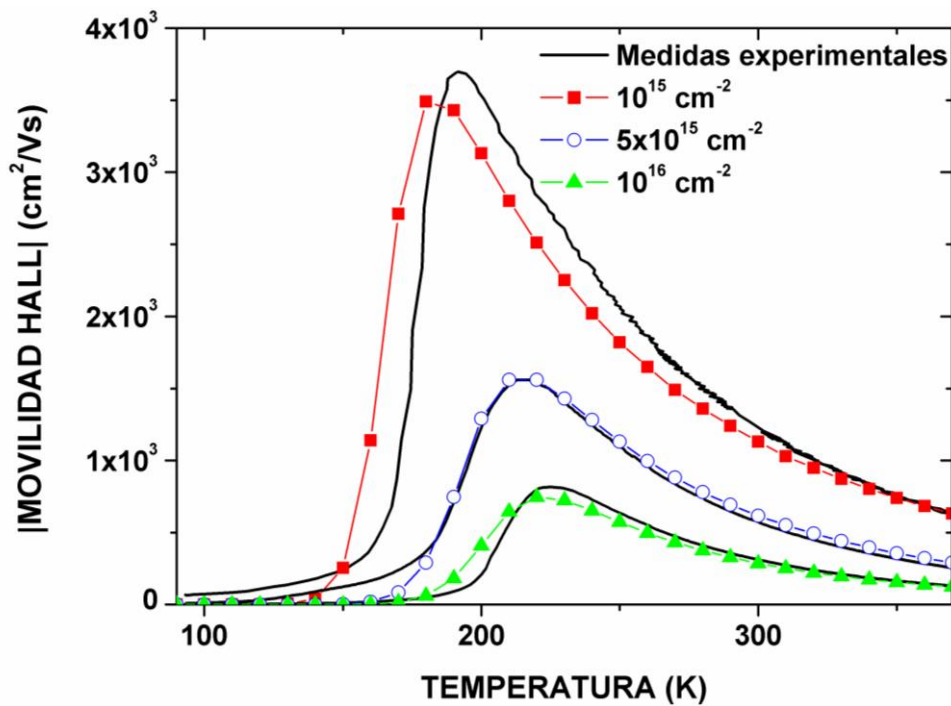


Figura 5.23 Resultados de la simulación de la movilidad Hall en función de la temperatura con el modelo analítico.

El resultado del modelado de la movilidad Hall representa una mejora con respecto al modelo desarrollado en ATLAS, ya que en ese caso problemas de convergencia no permitían simular el efecto Hall. Es interesante comentar que el modelo es consistente con las medidas experimentales, es decir, que para los parámetros en los que se podía obtener una medida

experimental, tales como concentración de portadores o movilidad de los mismos en el sustrato, se han usado dichos valores.

Con la ecuación 4.17 se ha obtenido una estimación para la relación de tensiones $V/\Delta V$ medida experimentalmente para una muestra implantada con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocida con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Se ha usado un valor de α de 2.2, lo cual es muy aproximado para el tamaño de los contactos reales de la muestra. El resultado se muestra en la figura 5.24. Se ha considerado además, que la resistencia de los contactos, R_c , es despreciable con respecto a la resistencia de hoja de la bicapa pues el valor experimental de $V/\Delta V$ para alta y baja temperatura está muy próximo al valor ideal de $\alpha \pi / \ln 2$.

El resultado es que la estimación sigue fielmente a la medida experimental en todo el rango de temperaturas, simulando el mismo comportamiento. Lo más interesante de este parámetro es el pico presente a la temperatura a la que se produce el desacoplo. En general, el pico de $V/\Delta V$ determina un cambio en los caminos de conducción, o efecto “switch” [22, 23], pasando en este caso de conducir por la capa implantada únicamente a conducir por la capa implantada y por el sustrato en paralelo. A ambos lados del pico, o bien el sustrato está acoplado o bien desacoplado. La caracterización de la relación $V/\Delta V$ es una herramienta fundamental para valorar la calidad de los contactos realizados y para determinar si existe un fenómeno de desacoplo en la estructura.

El hecho de que a alta y a baja temperatura el resultado experimental para la relación $V/\Delta V$ sea muy próximo al valor ideal indica que los contactos realizados son buenos, corroborando las conclusiones realizadas al final del apartado 5.2. Para calcular la función de desacoplo a partir de las medidas experimentales se ha usado la ecuación 5.17, y únicamente se ha tenido que ajustar el valor de α , ya que los demás parámetros se obtuvieron experimentalmente. Se ha usado el mismo valor de α que para el cálculo de $V/\Delta V$ y también se ha considerado despreciable el valor de la resistencia de los contactos.

Para la estimación de la función de desacoplo según el modelo analítico se han usado las ecuaciones 5.8 y 5.16. Como se observa en la figura 5.24, la función de desacoplo obtenida con los valores experimentales y con el modelo analítico tienen la misma tendencia y la transición tiene prácticamente la misma pendiente. Hay que comentar que el pico en $V/\Delta V$ en la transición se da en todas las muestras, y esta figura es representativa. En las muestras en las que la resistencia de los contactos es grande en relación con la resistencia de la bicapa la relación $V/\Delta V$ tiene una variación que se aleja del comportamiento ideal mostrado en la figura 5.24.

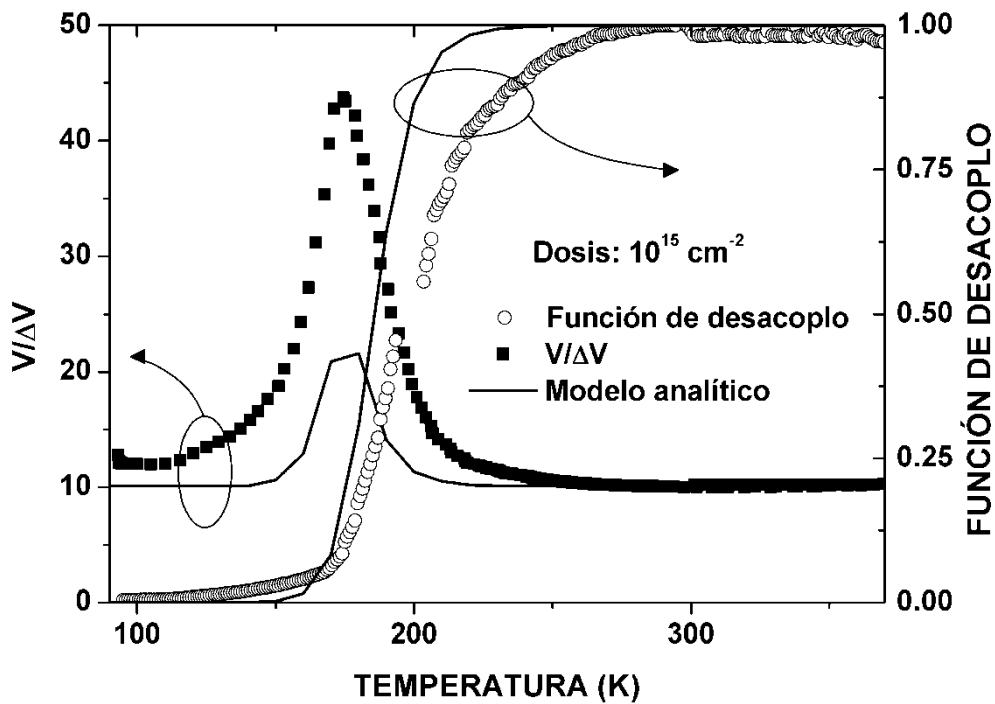


Figura 5.24 Comparación de la relación $V/\Delta V$ medida experimentalmente y calculada con el modelo analítico en función de la temperatura. Comparación de la función de desacoplo estimada con valores experimentales y calculada con el modelo analítico en función de la temperatura.

Por último, y para verificar algunas de las hipótesis que se han utilizado en el modelo, se representa en la figura 5.25 la magnitud estimada de la barrera de potencial entre la capa implantada y el sustrato, considerando que la banda intermedia se encuentra a 0.38 eV. Además, en la misma figura se representa el valor absoluto de la concentración de electrones de la banda de conducción del sustrato y de la banda de conducción de la capa implantada, y el rango en el que se encuentra la concentración de huecos en la banda intermedia para las dosis implantadas.

A muy baja temperatura, cuando el nivel de Fermi en el sustrato está muy próximo a la banda de conducción, la barrera de potencial es de alrededor de 0.35 eV, y su valor va descendiendo cuando aumenta la temperatura. Por encima de unos 200 K la barrera de potencial es del orden de 0.1 eV o menor, con lo cual la limitación a los electrones del sustrato prácticamente no existe. Dicha limitación desaparece completamente al sobrepasar los 300 K.

En cuanto a la concentración de electrones en la banda de conducción de la capa implantada, a temperaturas por debajo de 200 K dicha concentración es despreciable, por lo que no puede existir corriente entre el sustrato y la capa implantada. Además, la banda intermedia está en todo momento aislada. De esta forma, el fenómeno de desacoplo hace que tan solo se caracterice la capa implantada en la configuración de van der Pauw. A partir de 200 K los electrones de la capa implantada comienzan a tener importancia, con un valor por encima de 10^9 cm^{-3} , y el fenómeno de desacoplo comienza a desaparecer. A temperatura ambiente la

concentración de electrones a un lado y al otro de la interfaz es prácticamente la misma, con lo que el desacoplo ya no existe.

En todo momento la concentración de huecos en la banda intermedia es de más de 6 órdenes de magnitud mayor que la concentración de electrones en la banda de conducción de la capa implantada, confirmando la hipótesis de que la generación desde la banda intermedia no afecta a la concentración de portadores en la misma, en este rango de temperaturas.

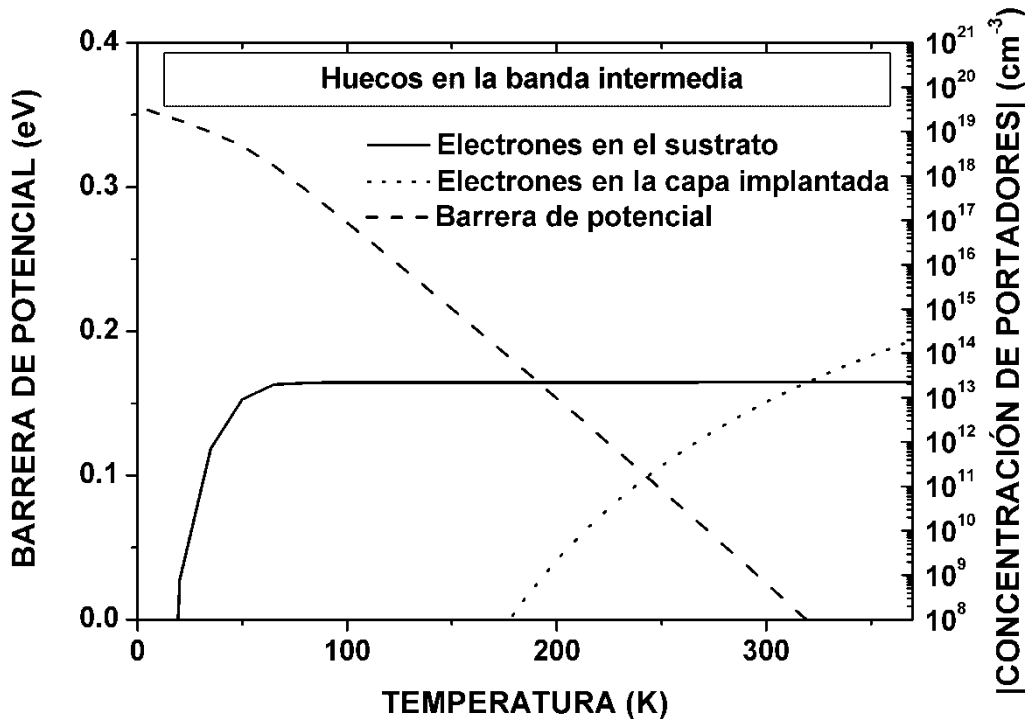


Figura 5.25 Barrera de potencial en la interfaz entre la capa implantada y el sustrato en función de la temperatura calculada con el modelo analítico. Valor absoluto de la concentración de portadores en la banda de conducción del sustrato y de la capa implantada en función de la temperatura calculado con el modelo analítico. Se incluye el rango de concentraciones de portadores estimados en la banda intermedia.

	Modelo ATLAS			Modelo analítico		
Dosis (cm⁻²)	10 ¹⁵	5x10 ¹⁵	10 ¹⁶	10 ¹⁵	5x10 ¹⁵	10 ¹⁶
t₁ (nm)	20	60	80	20	60	80
E_c - E_{BI} (eV)	0.36	0.36	0.36	0.38	0.38	0.38
p_{h1} (cm⁻³)	3x10 ²⁰	5x10 ²⁰	7.5x10 ²⁰	3x10 ²⁰	5x10 ²⁰	7.5x10 ²⁰
N_{BI} (cm⁻³)	6x10 ²⁰	10 ²¹	1.5x10 ²¹	---	---	---
μ_{h1} (cm²/Vs)	0.4	0.4	0.6	0.4	0.4	0.6
A (Ω)	---	---	---	2x10 ⁻⁷	3x10 ⁻⁶	5x10 ⁻⁶

Tabla 5.2 Resumen de los parámetros usados en el modelo en ATLAS y en el modelo analítico.

Para finalizar, en la tabla 5.2 se resumen los valores de todos los parámetros usados tanto en el modelo en ATLAS como en el modelo analítico. Se verifica que los valores en uno y

otro modelo son iguales, a excepción de la ligera variación de la distancia entre la banda intermedia y la banda de conducción en la capa implantada. Este hecho da consistencia a ambos modelos y valida los valores de los parámetros seleccionados. De nuevo, todos los valores han sido obtenidos a partir de medidas experimentales, excepto $E_c - E_{BI}$ y el prefactor A , que se ajustaron en el modelo. La movilidad en la banda intermedia parece crecer con la dosis, lo cual podría ser congruente con un ensanchamiento de dicha banda [25].

5.4.5 CARACTERIZACIÓN ENTRE 7 K y 300 K

Para finalizar con el análisis de la caracterización eléctrica de las muestras de Si implantadas con Ti en altas dosis y recocidas con PLM, se mostrarán una serie de medidas de la resistividad y del efecto Hall en el rango 7 – 300 K. En concreto, se analizaron 3 muestras distintas: un sustrato tipo n de referencia dopado con una impureza superficial con una concentración de $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, una muestra implantada con una dosis de 10^{14} cm^{-2} y recocida con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 y una muestra implantada con una dosis de 10^{16} cm^{-2} y recocida con la misma densidad de energía. Las implantaciones de Ti se realizaron sobre muestras con las mismas características que el sustrato de referencia.

En la figura 5.26 se muestra el resultado de la caracterización de la resistencia de hoja para las 3 muestras mencionadas. Por encima de 50 K el sustrato tiene la tendencia típica de un semiconductor con una impureza superficial, ya que al ser la concentración de portadores prácticamente constante, la resistencia de hoja se ve determinada por el efecto de la dispersión por fonones de la red, que hace que la movilidad decrezca con la temperatura y que por lo tanto la resistencia de hoja aumente. Por debajo de 50 K la ionización incompleta, que reduce el número de portadores a medida que la temperatura baja, hace que la resistencia de hoja del sustrato de referencia aumente bruscamente.

El comportamiento de la resistencia de hoja de las muestras implantadas es claramente diferente. Para la muestra implantada con una dosis de 10^{16} cm^{-2} (figura 5.26.b) el comportamiento es similar al de las muestras analizadas anteriormente. Por encima de 200 K la tendencia es parecida a la del sustrato, y la resistencia de hoja crece con la temperatura. Por debajo de 200 K la tendencia cambia bruscamente, y el desacoplo hace que la resistencia de hoja crezca cuando a la temperatura decrece. En el rango 75 – 175 K la resistencia de hoja es prácticamente constante, como predecían el modelo de ATLAS y el modelo analítico estudiado en los apartados anteriores. Sin embargo, por debajo de 50 K un nuevo comportamiento con dos pendientes diferentes aparece. En este rango de temperaturas la única resistencia de hoja medida debería ser la determinada por la concentración de portadores de la banda intermedia y por su

movilidad, ya que el sustrato esta desacoplado y la concentración de portadores en la banda de conducción de la capa implantada debería ser despreciable.

En conclusión, se observan claramente las 3 zonas diferenciadas en el modelo analítico: por encima de 200 K, cuando el sustrato y la capa implantada se miden en paralelo, entre 50 K y 175 K, donde el sustrato se está desacoplado pero aún no se ha producido el cambio de signo del factor Hall, y por debajo de 50 K, donde solo influyen los portadores en la banda intermedia porque la generación hasta la banda de conducción de la capa implantada es despreciable.

Sin embargo, la muestra implantada con la dosis de 10^{14} cm^{-2} tiene un comportamiento diferente y no parece mostrar el efecto del desacoplo. La caracterización de esta muestra es prácticamente igual a la del sustrato de referencia excepto a temperaturas por debajo de 50 K, donde no se produce el intenso incremento de la resistencia de hoja visto en la referencia. El comportamiento de la resistencia de hoja en este rango es congruente con una conducción hopping entre impurezas cercanas, siguiendo la conductividad la ley:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^s\right]} \quad (5.18)$$

con $s \approx 1$ [30]. Es probable que la dosis de Ti implantada no haya sido suficiente como para superar el límite de Mott y por lo tanto no se haya formado una banda intermedia.

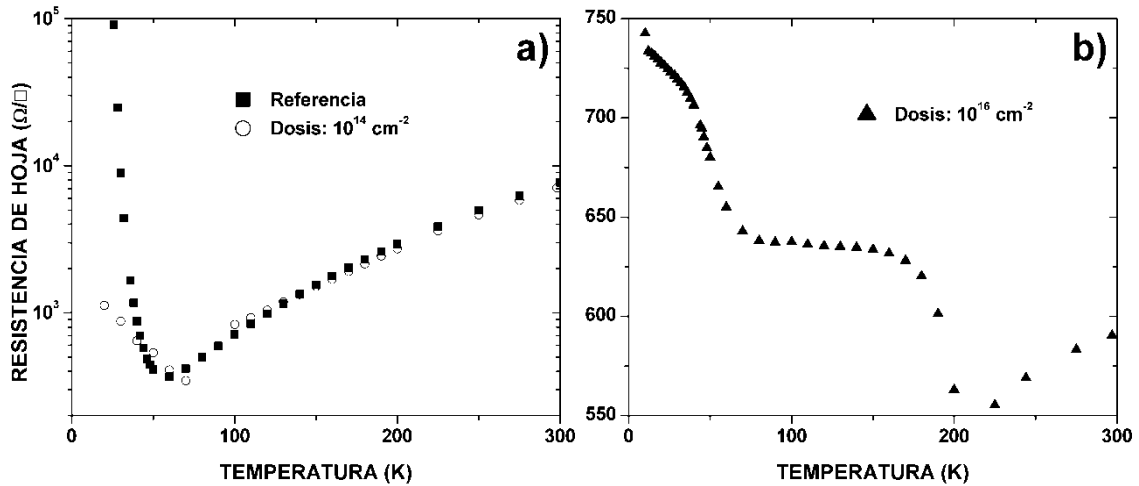


Figura 5.26 a) Resistencia de hoja en función de la temperatura en el rango 7 – 300 K de un sustrato de referencia y de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de 10^{14} cm^{-2} y posteriormente recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . **b)** Resistencia de hoja en función de la temperatura en el rango 7 – 300 K de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de 10^{16} cm^{-2} y posteriormente recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .

La representación del valor absoluto de la movilidad Hall medida en la muestra de referencia y en la muestra implantada con la dosis de 10^{14} cm^{-2} se presenta en la figura 5.27. La muestra de referencia tiene el comportamiento tradicional del Si dopado con una impureza

superficial: a muy baja temperatura es evidente la dispersión por impurezas ionizadas, y la movilidad crece cuando crece la temperatura. Esto ocurre hasta aproximadamente 20 K, y a partir de ahí la dispersión por fonones de la red domina y hace que la movilidad decrezca cuando aumenta la temperatura.

Por otro lado, al igual que ocurría con la caracterización de la resistencia de hoja, la movilidad medida en la muestra implantada con 10^{14} cm^{-2} es prácticamente igual a la de la muestra de referencia en todo el rango excepto a bajas temperaturas. A muy bajas temperaturas la movilidad de dicha muestra también decrece cuando disminuye la temperatura, pero esta tendencia comienza a una temperatura más alta que en el sustrato, en torno a 75 K. Considerando una concentración de portadores prácticamente constante por encima de 7 K, la movilidad debería tener el mismo comportamiento visto en la relación 5.18, y eso es precisamente lo que observa en la figura 5.27. Para la muestra implantada con la dosis de 10^{14} cm^{-2} no existe un cambio de signo en el factor Hall a baja temperatura, por lo que el factor Hall siempre es negativo, es decir, tipo n. Este hecho apoya la hipótesis de que no se ha llegado a formar una banda intermedia. Es posible que la concentración de Ti no sea lo suficientemente alta como para que se forme una banda de impurezas de la misma forma que en las muestras implantadas con mayor dosis. Como se ha comentado, la conducción a baja temperatura podría ser de tipo hopping.

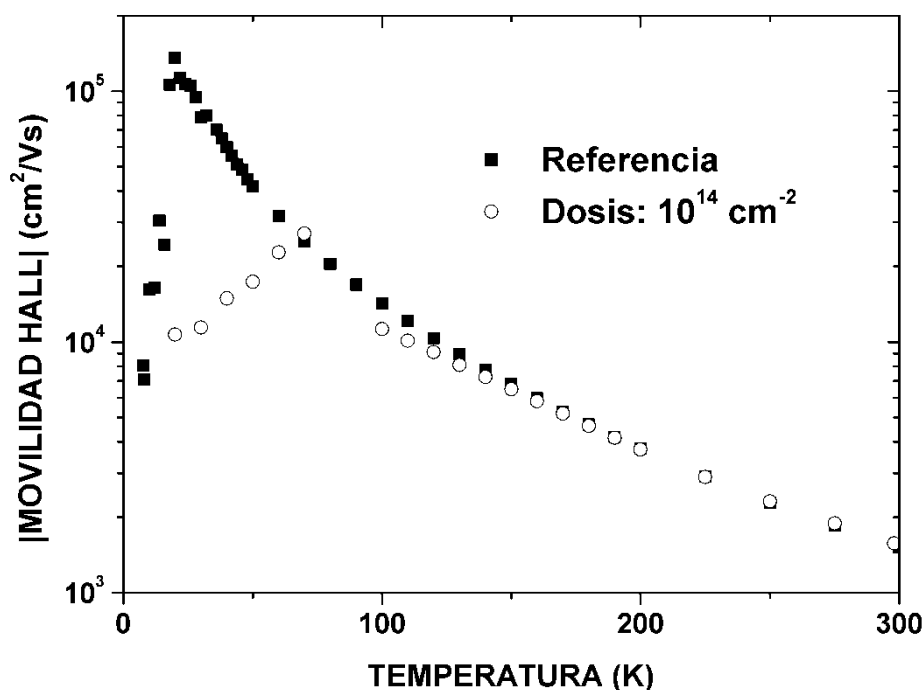


Figura 5.27 Valor absoluto de la movilidad Hall en función de la temperatura en el rango 7 – 300 K de un sustrato de Si de referencia y de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de 10^{14} cm^{-2} y posteriormente recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .

La movilidad Hall medida en la muestra implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} tiene el comportamiento descrito por el modelo analítico, como puede verse en la figura 5.28. En este caso la movilidad se ha representado con su signo real, en vez de representar el valor absoluto. A alta temperatura la movilidad decrece cuando aumenta la temperatura, siguiendo una tendencia parecida a la del sustrato de referencia, ya que la capa implantada y el sustrato se miden en paralelo. En torno a 200 K el desacoplo comienza y la movilidad decrece al disminuir la temperatura. Por último, alrededor de los 45 K se produce el cambio de signo de la movilidad efectiva. Por debajo de 35 K lo que se mide es una movilidad aproximadamente constante, correspondiente a los portadores de la banda intermedia. Se comprueba que el valor de la movilidad de los portadores de la banda intermedia es extremadamente bajo, en torno a $0.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, como presumiblemente se podía esperar de los portadores en una banda estrecha [25].

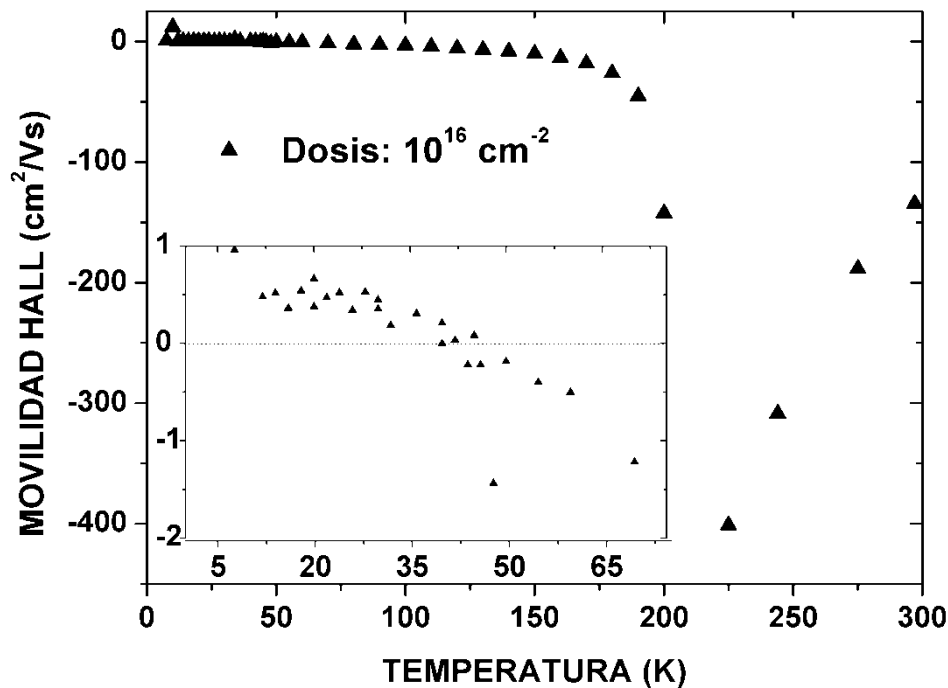


Figura 5.28 Movilidad Hall en función de la temperatura en el rango 7 – 300 K de una muestra de Si implantada con Ti con una dosis de 10^{16} cm^{-2} y posteriormente recocida con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .

Uno de los aspectos más interesantes de los resultados expuestos es la caracterización de la concentración de portadores, la cual se representa en las figuras 5.29 y 5.30 en su valor absoluto. La característica del sustrato es simplemente la correspondiente a una activación de una impureza superficial, por lo que desde 7 K hasta 50 K hay un crecimiento exponencial de la concentración de electrones, y a partir de esa temperatura el valor absoluto de la concentración es prácticamente constante en todo el rango e igual a aproximadamente $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

La característica de la muestra implantada con la menor de las dosis es prácticamente la misma que la del sustrato, excepto a muy baja temperatura. En este caso la concentración parece

ser prácticamente constante en todo el rango analizado, y no existe una desionización por debajo de 50 K como en el caso de la referencia. En una conducción hopping entre impurezas cercanas, como se ha propuesto, la energía de ionización podría ser extremadamente pequeña, estando prácticamente todas las impurezas que podrían contribuir a la conducción ionizadas a 20 K [31]. Como se aprecia, en torno a 25 K parece que la concentración de portadores comienza a decrecer, aunque serían necesarias medidas a más bajas temperaturas para confirmarlo.

Por último, en la figura 5.29 también se representa el valor absoluto de la concentración de portadores de la muestra implantada con una dosis de 10^{16} cm^{-2} . Nuevamente las 3 zonas están claramente delimitadas: a alta temperatura, donde la conducción es en paralelo por la capa implantada y por el sustrato, a temperaturas intermedias donde el sustrato empieza a desacoplarse, y a bajas temperaturas, donde tan solo hay conducción por la banda intermedia. Es interesante comprobar cómo a la temperatura a la cual se produce el cambio de signo en la movilidad, la característica del valor absoluto de la concentración de portadores muestra un pico brusco que se eleva más de dos órdenes de magnitud sobre su base. Este pico es una consecuencia directa del paso por cero del factor Hall, ya que la concentración de portadores medida mediante el efecto Hall es inversamente proporcional a ese factor. A temperaturas bajas lo que se mide es una concentración de huecos, ya que como se ha comentado, hay un cambio de signo en el factor Hall.

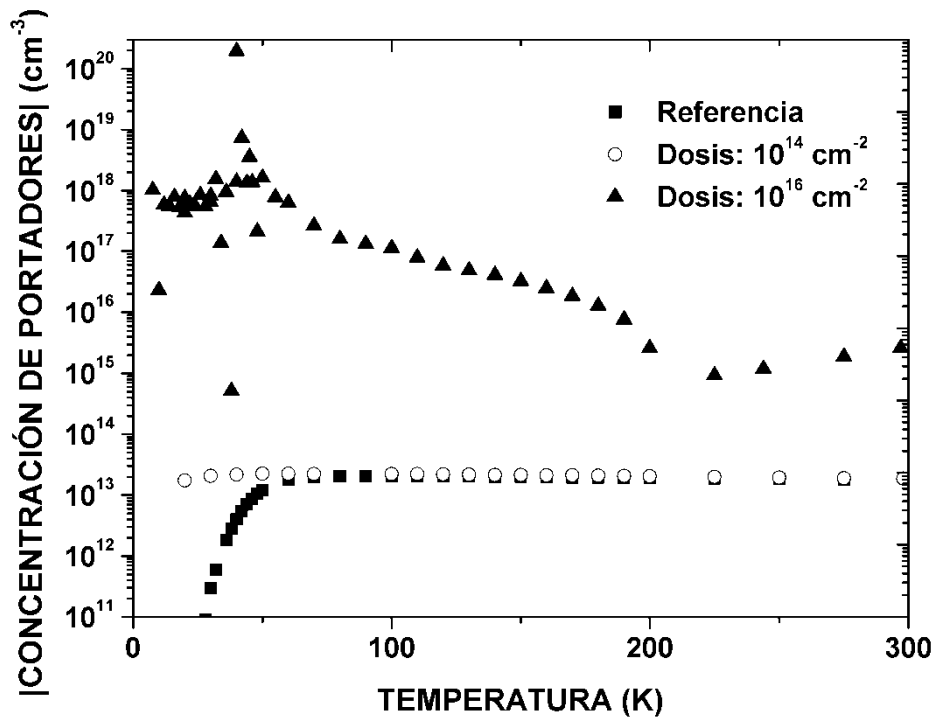


Figura 5.29 Valor absoluto de la concentración de portadores en función de la temperatura en el rango 7 – 300 K de un sustrato de Si de referencia y de dos muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10^{14} cm^{-2} y 10^{16} cm^{-2} y posteriormente recocidas con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .

Por debajo del pico de concentración a 45 K la concentración de portadores en la muestra implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} parece ser prácticamente constante, como puede verse en la figura 5.30. Se confirma por tanto, a la vista de las figuras 5.28 y 5.30, que efectivamente la movilidad y la concentración de portadores en la banda intermedia son constantes, al menos a baja temperatura.

Un aspecto muy importante sobre la banda intermedia que se puede extraer de la figura 5.30, es que no parece existir desactivación a muy baja temperatura, siendo la concentración en torno a 7 K extremadamente alta. En la figura 5.30 se ha representado la concentración volumétrica referida al espesor de la muestra completa, es decir, $300 \mu\text{m}$. Si en vez de ese espesor, dado que a baja temperaturas el sustrato está desacoplado, se usa el espesor estimado de la capa implantada, es decir, unos 80 nm , la concentración de huecos en la banda intermedia resultaría aproximadamente $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Este resultado es una evidencia más de la formación de una banda de impurezas con carácter metálico. Dado que hay conducción a muy baja temperatura, el nivel de Fermi deberá estar necesariamente en el interior de la banda [27], y por lo tanto la banda estará semillena, cumpliendo uno de los requisitos para la formación de un material con banda intermedia.

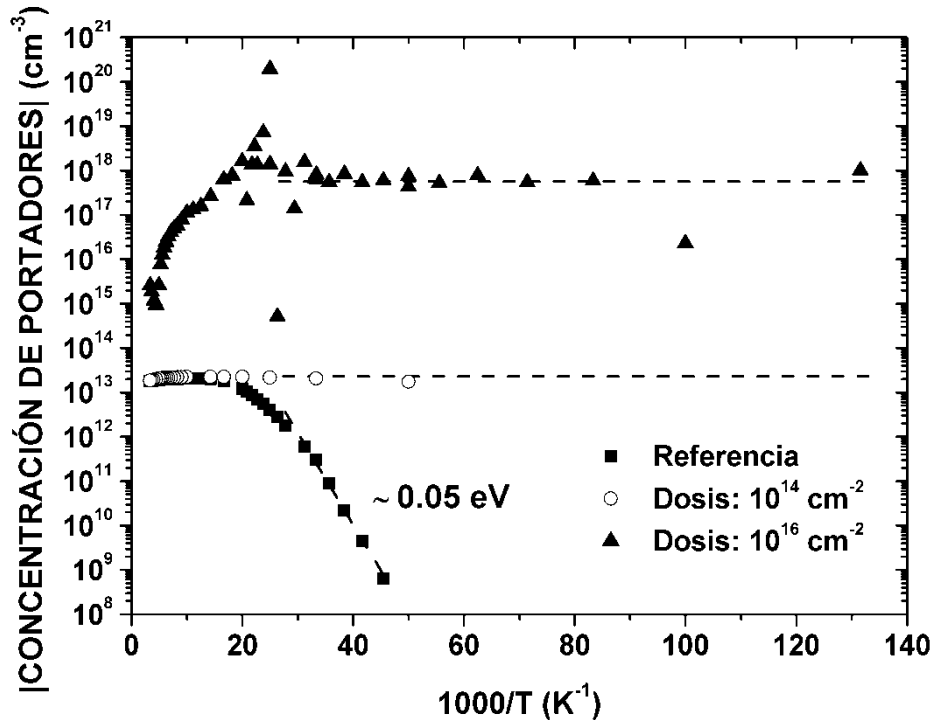


Figura 5. 30 Valor absoluto de la concentración de portadores en función de la temperatura en el rango 7 – 300 K de un sustrato de Si de referencia y de dos muestras de Si implantadas con Ti con dosis de 10^{14} cm^{-2} y 10^{16} cm^{-2} y posteriormente recocidas con láser pulsado con un pulso con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 .

Es interesante observar que el valor absoluto a baja temperatura de la concentración de portadores de la muestra implantada con la dosis de 10^{14} cm^{-2} es casi 5 órdenes de magnitud

menor que el de la muestra implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} , cuando la dosis es tan solo 2 órdenes de magnitud menor. Una causa posible sería que el límite de Mott se alcanzara justo por encima de la dosis de 10^{14} cm^{-2} , y a partir de ese límite todas las impurezas de Ti contribuyeran a la conducción por la banda intermedia, mientras que por debajo tan solo existe una conducción “hopping” en la que tan solo un pequeño porcentaje de las impurezas se ionizan.

5.5 CONCLUSIONES

- Mediante la caracterización de los parámetros de transporte eléctrico en función de la temperatura se ha podido deducir la presencia de una banda intermedia en la capa de Si implantada con Ti y recocida con la técnica PLM.
- Se ha observado la aparición de un fenómeno de desacoplo entre la capa con banda intermedia y el sustrato, que es consecuencia directa de la formación de la banda intermedia. Debido a que a muy bajas temperaturas la concentración de electrones en la banda de conducción de la capa implantada es despreciable, y a que la banda intermedia no tiene continuidad en el sustrato, la polarización inversa de la capa implantada con respecto al sustrato se encuentra con una fuerte resistencia al paso de la corriente que podría explicar el fenómeno de desacoplo comentado. A medida que la temperatura aumenta, la concentración de electrones en la banda de conducción de la capa implantada crece, y a partir de cierta temperatura, el fenómeno de desacoplo desaparece.
- Se han presentado dos modelos, uno simulado en el entorno ATLAS y otro desarrollado analíticamente, que predicen las medidas obtenidas experimentalmente. Ambos modelos son consistentes, y sitúan la banda intermedia a $0.36 - 0.38 \text{ eV}$ de distancia de la banda de conducción del Si.
- La concentración de portadores en la banda intermedia es proporcional a la dosis implantada, y dichos portadores se comportan como huecos, teniendo una movilidad extremadamente baja. Todos, los parámetros definidos en los modelos responden a magnitudes medidas experimentalmente, exceptuando la distancia entre la banda intermedia y la banda de conducción y un parámetro de ajuste que modela al fenómeno de desacoplo.

REFERENCIAS

- [1] J.-W. Chen, A. G. Milnes y A. Rohatgi, “Titanium in Si as a deep level impurity”, *Solid-State Electronics* **22**, 801 – 8 (1979).
- [2] W. Fahrner y A. Goetzberger, “Determination of deep energy levels in Si by MOS techniques”, *Applied Physics Letters* **21**, 329 – 31 (1972).
- [3] M. Schulz, “Determination of deep trap levels in silicon using ion-implantation and C-V measurements”, *Applied Physics* **4**, 225 – 36 (1974).

- [4] D. Mathiot y S. Hocine, “Titanium-related deep levels in silicon: a reexamination”, *Journal of Applied Physics* **66**, 5862 – 7 (1989).
- [5] T. F. Lee y T. C. McGill, “Variation of impurity-to-band activation energies with impurity density”, *Journal of Applied Physics* **46**, 373 – 80 (1975).
- [6] L. Tilly, H. G. Grimmeiss, H. Pettersson, K. Schmalz, K. Tittelbach y H. Kerkow, “Electrical and optical properties of titanium-related centers in silicon”, *Physical Review B* **43**, 9171 – 7 (1991).
- [7] S. Hocine y D. Mathiot, “Titanium diffusion in silicon”, *Applied Physics Letters* **53**, 1269 – 71 (1988).
- [8] M. Tabbal, T. Kim, J. M. Warrender, M. J. Aziz, B. L. Cardozo y R. S. Goldman, “Formation of single crystal sulfur supersaturated silicon based junctions by pulsed láser melting”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **25**, 1847 – 52 (2007).
- [9] M. A. Afifi, M. M. Abdel-Aziz, I. S. Yahia, M. Fadel y L. A. Wahab, “Transport properties of polycrystalline TiO_2 and Ti_2O_3 as semiconducting oxides”, *Journal of Alloys and Compounds* **455**, 92 – 7 (2008).
- [10] M. F. Li, K. H. Wong, “Giant positive magnetoresistance of Ti/Si based films prepared by pulsed láser deposition”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **196**, 31 – 2 (1999).
- [11] E. J. Fantner, F. Kuchar y G. Bauer, “Systematic investigation of the sign change of the Hall effect in $n\text{-InSb}$ in the quantum limit”, *Physica Status Solidi b* **78**, 643 – 51 (2006).
- [12] J.-R. Yang, J.-T. Lue y I.C. Wu, “Anomalous electrical transport properties of $\text{C}_{54}\text{-TiSi}_2$ films measured by the Van Der Pauw method”, *Physics Letters A* **130**, 395 – 400 (1988).
- [13] V. Gorodysky, K. Zdansky, L. Pekárek y S. Vacková, “Temperature change of Hall and Seebeck coefficient sign in InP doped with transition metals”, *Semiconductor Science and Technology* **19**, 203 – 7 (2004).
- [14] S. Witanachchi, H. A. Mourad, H. Srikanth y P. Mukherjee, “Anomalous conductivity and positive magnetoresistance in $\text{FeSi-SiO}_2\text{-Si}$ structures in the vicinity of a resistive transition”, *Applied Physics Letters* **90**, 052102.1 – 3 (2007).
- [15] S. Witanachchi, H. A. Mourad y P. Mukherjee, “Anomalous metal-to-insulator transition in FeSi films deposited on SiO_2/Si substrates”, *Journal of Applied Physics* **99**, 073710.1 – 5 (2006).
- [16] A. Luque, A. Martí, E. Antolín y C. Tablero, “Intermediate bands versus levels in non-radiative recombination”, *Physica B* **382**, 320 – 7 (2006).
- [17] A. Luque, A. Martí y L. Cuadra, “Impact-ionization-assisted intermediate band solar cell”, *IEEE Transactions on Electron Devices* **50**, 447 – 54 (2003).
- [18] M. Y. Levy y C. Honsberg, “Absorption coefficients of intermediate-band media”, *Journal of Applied Physics* **106**, 073103.1 – 12 (2009).
- [19] A. Luque y A. Martí, “Increasing the efficiency ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels”, *Physical Review Letters* **78**, 5014 – 7 (1997).
- [20] T. K. Gaylord y J. N. Linxwiler, Jr., “A method for calculating Fermi energy and carrier concentration in semiconductors”, *American Journal of Physics* **44**, 353 – 5 (1976).
- [21] ATLAS, Entorno de simulación de semiconductores distribuido por Silvaco Data Systems Inc., 4710 Patrick Henry Drive, Bldg #6, Santa Clara, CA 95054.
- [22] J. Dai, L. Spinu, K.-Y. Wang, L. Malkinski y J. Tang, “Channel switching and magnetoresistance of a metal- $\text{SiO}_2\text{-Si}$ structure”, *Journal of Physics D: Applied Physics* **33**, L65 – 7 (2000).
- [23] J. K. Tang, J. B. Dai, K. Y. Wang, W. L. Zhou, N. Ruzycki y U. Diebold, “Current-controlled channel switching and magnetoresistance in an Fe_3C island film supported on a Si substrate”, *Journal of Applied Physics* **91**, 8411 – 3 (2002).
- [24] G. González-Díaz, J. Olea, I. Mártel, D. Pastor, A. Martí, E. Antolín y A. Luque, “Intermediate band mobility in heavily titanium-doped silicon layers”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1668 – 73 (2009).
- [25] S. Liu, K. Karrai, F. Dunmore, H. D. Drew, R. Wilson y G. A. Thomas, “Thermal activation of carriers from a metallic impurity band”, *Physical Review B* **48**, 11394 – 7 (1993).

- [26] R. K. Ray y H. Y. Fan, “*Impurity conduction in silicon*”, *Physical Review* **121**, 768 – 79 (1961).
- [27] T. Slupinski, J. Caban y K. Moskalik, “*Hole transport in impurity band and valence band studied in moderately doped GaAs:Mn single crystals*”, *Acta Physica Polonica A* **112**, 325 – 330 (2007).
- [28] D. C. Look y R. J. Molnar, “*Degenerate layer at GaN/sapphire interface: Influence on Hall-effect measurements*”, *Applied Physics Letters* **70**, 3377 – 9 (1997).
- [29] J. W. P. Hsu, D. V. Lang, S. Richter, R. N. Kleiman, A. M. Sergent, D. C. Look y R. J. Molnar, “*Impurity band in the interfacial region of GaN films grown by hydride vapor phase epitaxy*”, *Journal of Electronic Materials* **30**, 115 – 22 (2001).
- [30] J. H. Schön, E. Arushanov, N. Fabre y E. Bucher, “*Transport properties of n-type CuGaSe₂*”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **61**, 417 – 26 (2000).
- [31] K. V. Shalímová, “*Física de los semiconductores*”, Editorial Mir, Moscú (URSS), pp. 101 – 4 (1975).

ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA

6.1 INTRODUCCIÓN

Para obtener un material con banda intermedia mediante la impurificación de un semiconductor con impurezas profundas es necesaria una alta concentración, generalmente por encima del límite de solubilidad sólida de dicha impureza. Además, las impurezas profundas suelen tener solubilidades bajas [1], [2], lo cual dificulta aún más la tarea. Mediante la técnica de RTA se ha conseguido superar el límite de solubilidad del Ti en Si [3], pero sin llegar al límite de Mott ($\sim 5.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) [4].

En este trabajo se ha conseguido superar el límite de solubilidad sólida del Ti en Si en más de 6 órdenes de magnitud, y también el límite de Mott, consiguiendo un material supersaturado y de buena calidad cristalina, con unas propiedades eléctricas sumamente interesantes. Este resultado se ha conseguido gracias a la técnica de recocido PLM, que es capaz de fundir y recrystalizar una capa superficial del material en cuestión de décimas de microsegundo, lo cual sitúa a los átomos de dicha capa superficial en un régimen de no equilibrio termodinámico. Debido a esa sobresaturación, el estudio de la estabilidad térmica es un trabajo inevitable, ya que condicionará las propiedades estructurales de un dispositivo fotovoltaico fabricado con dicho material [5], [6]. Por otro lado, generalmente un material tiene que soportar otros procesos térmicos cuando se le incluye en la fabricación de un dispositivo, y conocer a priori el comportamiento en dichos procesos térmicos es fundamental.

El objetivo de este capítulo es analizar la estabilidad térmica del Si implantado con Ti en altas dosis y recocido con PLM. Para ello se han realizado una serie de recocidos isócronos a temperaturas progresivamente en aumento y se han analizado las propiedades estructurales y de transporte eléctrico tras cada fase de recocido. Estos recocidos isócronos son recocidos térmicos en régimen de equilibrio, que pueden simular un determinado proceso térmico de fabricación.

6.2 ESTUDIO MEDIANTE RECOCIDOS ISÓCRONOS

En la figura 6.1 se muestra el resultado de un análisis de dos muestras mediante ToF-SIMS, ambas implantadas a 32 keV con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocidas mediante láser pulsado con un pulso de una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Hay que recordar que este proceso resultaba en una capa superficial de Si sobresaturada con Ti y con una estructura cristalina prácticamente indistinguible de la del sustrato original. Sin embargo, una de las

muestras ha sufrido varios procesos de recocidos isócronos en equilibrio termodinámico. En concreto, tras el recocido PLM la muestra fue sometida a recocidos a 200 °C, 300 °C, 400 °C y 500 °C, durante 5 minutos cada uno.

Lo primero que se puede observar es que los dos perfiles son prácticamente iguales, y los recocidos isócronos apenas varían la distribución de las impurezas de Ti, concluyendo en que la difusión ha sido mínima. Esto no es sorprendente, ya que en primer lugar la temperatura no es extremadamente alta, y en segundo lugar el coeficiente de difusión del Ti en Si cristalino es baja [2]. La pequeña variación puede también deberse a que son muestras distintas, y aunque hayan sido sometidas a los mismos procesos siempre habrá pequeñas diferencias, y al error en la medida de la concentración. Se considerará pues que las diferencias no son significativas.

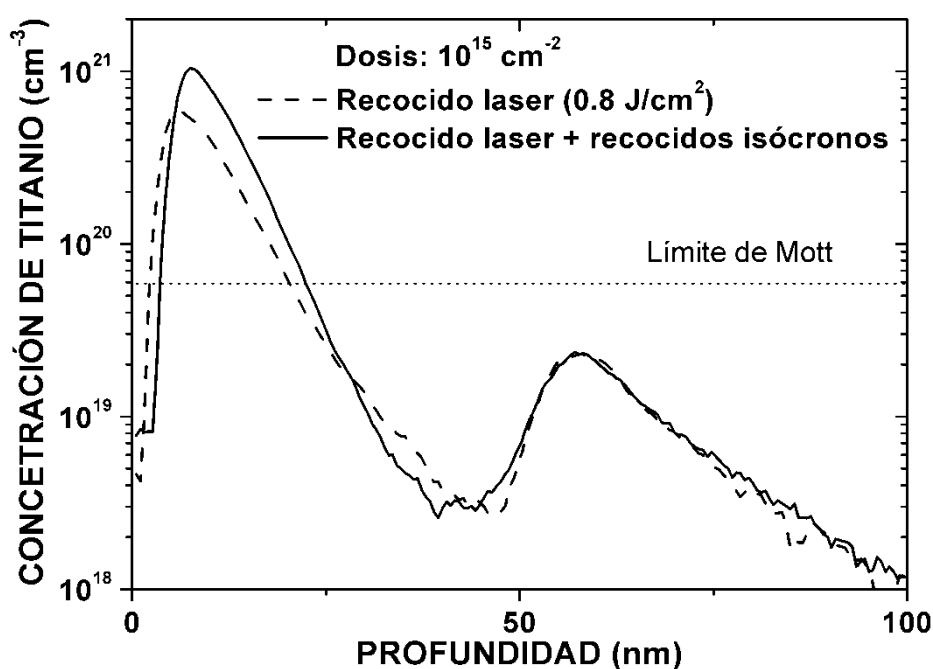


Figura 6.1 Espectros ToF-SIMS de dos muestras de Si implantadas con Ti a una energía de 32 keV con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocidas con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Una de las muestras ha sufrido además recocidos isócronos a 200 °C, 300 °C, 400 °C y 500 °C durante 5 minutos.

Aunque la distribución de las impurezas apenas varía en los procesos térmicos en equilibrio, para ahondar más en las propiedades del material tras los recocidos isócronos se realizó una caracterización de la resistividad y el efecto Hall usando la configuración de van der Pauw y variando la temperatura. En la figura 6.2 se presenta la resistencia de hoja de una muestra implantada a 20 keV con una dosis de 10^{16} cm^{-2} y recocida con un pulso de 0.8 J/cm^2 y la resistencia de hoja de la misma muestra tras los recocidos isócronos a 200 °C, 300 °C y 400 °C durante 5 minutos. En la misma figura se muestra la resistencia de hoja de una muestra de Si de referencia sin implantar y sin recocer.

Tras el recocido PLM, la diferencia de comportamiento a altas y bajas temperaturas indica la presencia del fenómeno de desacoplo del sustrato, que ocurre en torno a 200 K. A altas temperaturas la resistencia de hoja medida es el equivalente al paralelo de la resistencia de hoja de la capa implantada y del sustrato, y a bajas temperaturas el desacoplo del sustrato produce que tan solo sea medida la capa implantada.

A medida que la temperatura de los recocidos isócronos aumenta, es apreciable un cambio progresivo en el comportamiento eléctrico. A altas temperaturas la resistencia de hoja aumenta conforme avanzan los recocidos en equilibrio, y a bajas temperaturas disminuye. Lo que ocurre es que la temperatura a la cual se produce el desacoplo parece ir disminuyendo, lo que hace pensar que el efecto del desacoplo tiende a desaparecer. De esta forma, y debido a que la resistencia de hoja a altas temperaturas aumenta, en general, parece que la curva de la resistencia de hoja de la muestra implantada tiende a acercarse a la curva de la resistencia de hoja del sustrato de referencia. La primera conclusión que se puede obtener de esta medida es que aunque como se ha mostrado, la difusión de impurezas es mínima en los recocidos en equilibrio, las propiedades eléctricas cambian significativamente.

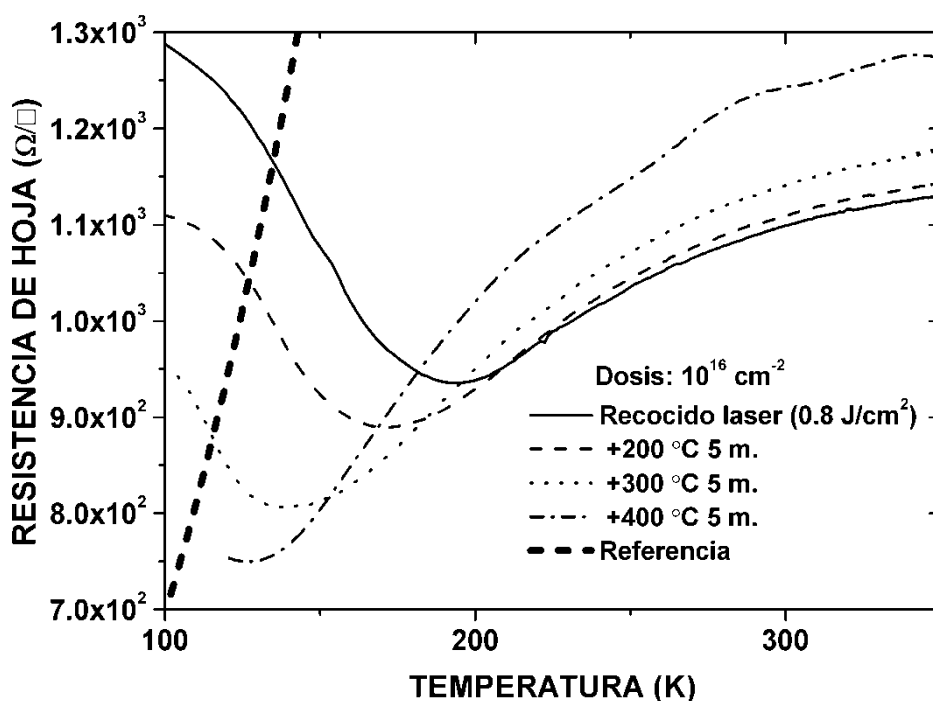


Figura 6.2 Resistencia de hoja en función de la temperatura de una muestra de Si implantado con Ti a 20 keV con una dosis de 10^{16} cm^{-2} y recocida con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . También se muestra la resistencia de hoja tras sucesivos recocidos a 200 °C, 300 °C y 400 °C durante 5 minutos y la resistencia de hoja en función de la temperatura de un sustrato de referencia.

En la figura 6.3 se muestra el resultado de la caracterización de la movilidad para la misma muestra de la figura 6.2 y para el sustrato de referencia. De nuevo, el fenómeno de desacoplo es evidente, y a alta temperatura la movilidad decrece conforme la temperatura

aumenta, mientras que a baja temperatura, por debajo de la temperatura de desacoplo, la tendencia es la contraria. En cuanto a los recocidos isócronos, de la misma forma que en la caracterización de la resistencia de hoja, el máximo del valor absoluto de la movilidad, que determina la temperatura de desacoplo, se desplaza a temperaturas más bajas a medida que la temperatura de recocido aumenta. Debido a esto, en general la movilidad de la muestra implantada con Ti aumenta y la tendencia general es hacia a la movilidad del sustrato de referencia.

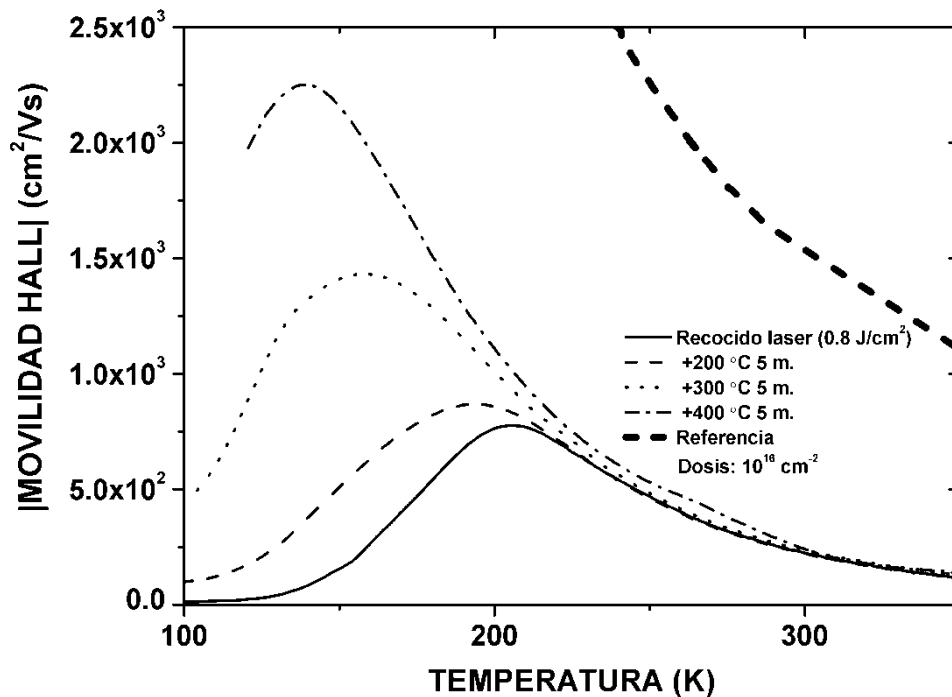


Figura 6.3 Valor absoluto de la movilidad Hall en función de la temperatura de una muestra de Si implantado con Ti a 20 keV con una dosis de 10^{16} cm^{-2} y recocida con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . También se muestra el valor absoluto de la movilidad Hall tras sucesivos recocidos a 200 °C, 300 °C y 400 °C durante 5 minutos y el valor absoluto de la movilidad Hall en función de la temperatura de un sustrato de referencia.

Por último, la caracterización de la concentración de portadores de hoja de las mismas muestras de las figuras 6.2 y 6.3 puede verse en la figura 6.4. A altas temperaturas la tendencia es la mostrada en el capítulo anterior para las muestras de Si implantado con Ti, es decir, un crecimiento de la concentración de hoja de portadores cuando la temperatura se incrementa. A baja temperatura, por debajo de la temperatura de desacoplo, el comportamiento es completamente diferente y la concentración de portadores de hoja se incrementa conforme la temperatura disminuye. Los recocidos isócronos modifican radicalmente la concentración de portadores de hoja a baja temperatura, disminuyéndola a medida que la temperatura de recocido aumenta. A alta temperatura la tendencia es similar, pero al igual que en la caracterización de la movilidad, los cambios son menos apreciables.

La razón es que en la zona de temperaturas donde la capa implantada y el sustrato están acoplados, cualquier cambio en las propiedades de la capa superficial se refleja de forma más leve en la medida equivalente del paralelo, debido a que el espesor del sustrato es mucho mayor. Como se vio en el capítulo anterior, la movilidad y la concentración de portadores medida en la bicapa, a muy baja temperatura, son una medida directa de las propiedades de transporte de la banda intermedia. De esta forma, las figuras 6.3 y 6.4 podrían estar indicando que la concentración de portadores en la banda intermedia está disminuyendo con los recocidos isócronos, y consecuentemente la movilidad en la capa implantada está aumentando. De nuevo, la temperatura de desacoplo, determinada por el mínimo de la concentración de portadores de hoja, se desplaza a temperaturas menores conforme la temperatura de recocido aumenta. En general, la concentración de portadores de hoja tiende a disminuir en todo el rango de medidas, acercándose a la concentración de portadores de hoja de la referencia.

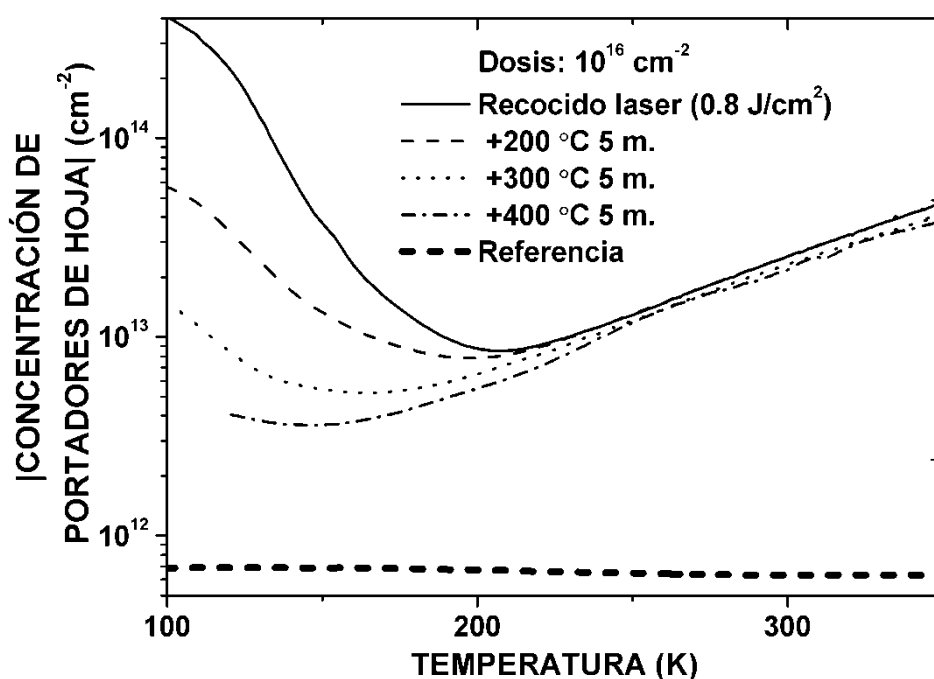


Figura 6.4 Valor absoluto de la concentración de portadores de hoja en función de la temperatura de una muestra de Si implantado con Ti a 20 keV con una dosis de $10^{16} cm^{-2}$ y recocida con una densidad de energía de $0.8 J/cm^2$. También se muestra el valor absoluto de la concentración de portadores de hoja tras sucesivos recocidos a 200 °C, 300 °C y 400 °C durante 5 minutos y el valor absoluto de la concentración de portadores de hoja en función de la temperatura de un sustrato de referencia.

El análisis mostrado en las figuras anteriores demuestra que aunque la difusión de Ti es mínima durante los procesos térmicos en equilibrio, las propiedades de transporte cambian completamente [7]. Lo más importante es el hecho de que tras los recocidos isócronos sigue existiendo una capa superficial prácticamente del mismo espesor y con una concentración igualmente por encima del límite de Mott, aunque las propiedades eléctricas cambien. No obstante, parece ser que tras el recocido a 400 °C de la muestra implantada con una dosis de 10^{16}

cm^{-2} (ver figuras 6.2 – 6.4) el comportamiento determinado por el fenómeno de desacoplo aún no ha desaparecido, aunque la temperatura de desacoplo haya disminuido. Esto puede significar que el material puede soportar determinados procesos térmicos antes de perder las propiedades que posee tras el recocido PLM que se han analizado en el capítulo 5.

Para poder observar la desaparición completa del fenómeno de desacoplo es necesario aumentar más aún la temperatura de los procesos. Sin embargo, en torno a 600 °C podría empezar a formarse alguna fase de siliciuro de Ti, lo cual cambiaría drásticamente la estructura cristalina de la capa superficial [8]. Además, para láminas delgadas de aluminio es conocido que la temperatura de fusión puede disminuir enormemente [9], y dado que los contactos tienen tan solo un espesor de 200 nm, un incremento de la temperatura por encima de 600 °C podría ocasionar la pérdida de los mismos. Es recomendable realizar la caracterización eléctrica en cada fase de los recocidos isócronos con los mismos contactos iniciales, y así la comparación es más directa. Por estas razones se decidió realizar la misma experiencia sobre una muestra implantada con una dosis menor, en concreto 10^{15} cm^{-2} , ya que intuitivamente puede entenderse que la desaparición del comportamiento asociado a la implantación de Ti en Si y recocido PLM desaparecerá a temperaturas más bajas cuanto menor sea la dosis de Ti implantada.

En la figura 6.5 se muestra la resistencia de hoja y el valor absoluto de la movilidad Hall, a 90 K y a 300 K, de una muestra de Si implantada con Ti a 32 keV con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocida con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 , y la resistencia de hoja y la movilidad Hall, a 90 K y a 300 K, de una muestra procesada de la misma forma pero posteriormente recocida en equilibrio termodinámico a temperaturas entre 200 °C y 500 °C, durante 5 minutos en cada caso. Estas muestras son las mismas sobre las que se hizo el análisis de la figura 6.1. Además, en la figura 6.5 se presentan la resistencia de hoja y la movilidad, a 90 K y a 300 K, de una muestra de referencia.

Tanto la movilidad como la resistencia de hoja medida a 300 K tienen un valor muy cercano al de la muestra de referencia. Como se vio en el capítulo 3, las muestras implantadas con una dosis de 10^{15} cm^{-2} recuperaban casi perfectamente la estructura cristalina tras el recocido PLM con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 , por lo que una movilidad tan alta a temperatura ambiente es lógica. Además, a temperatura ambiente tanto la resistencia de hoja como la movilidad Hall medidas son una combinación de las propiedades del sustrato y de la capa implantada, ya que están en paralelo. Como el sustrato tiene un espesor mucho mayor, las propiedades serán más cercanas a las de éste, y además, el efecto de los recocidos, que mayormente afectarán a la capa implantada, se notarán menos. A 300 K la resistencia de hoja y la movilidad de la muestra no sufren variaciones importantes con los procesos térmicos.

Sin embargo, el resultado de las medidas a 90 K tras el recocido PLM es diferente. A esa temperatura el sustrato está claramente desacoplado, por lo que la medida es el resultado de la movilidad Hall y la resistencia de hoja de la capa implantada. La movilidad a 90 K es mucho más baja que la del sustrato, debido a la muy baja movilidad de la banda intermedia. La resistencia de hoja a 90 K es mucho mayor que la del sustrato, debido en parte a la baja movilidad en la capa. No obstante, cuando la temperatura de los recocidos isócronos aumenta, la movilidad Hall a 90 K claramente tiende a la del sustrato, y lo mismo hace la resistencia de hoja.

En general, ocurre exactamente lo mismo que en la muestra implantada con una dosis de 10^{16} cm^{-2} : conforme la temperatura de los recocidos en equilibrio termodinámico aumenta, progresivamente desaparece el fenómeno de desacoplo, y la actividad eléctrica de las impurezas de Ti parece desaparecer, tendiendo las propiedades de la bicapa a las propiedades del sustrato. Lo que se puede concluir es que por encima de 90 K ya ha desaparecido el fenómeno de desacoplo, pero puede que haya sido desplazado a temperaturas más bajas, siguiendo la tendencia vista previamente con los recocidos isócronos. Este resultado confirma que en efecto, en las muestras implantadas con una dosis más baja el fenómeno de desacoplo desaparece con recocidos a una temperatura menor.

En el capítulo 3 se concluyó mediante el estudio con la técnica de RBS de muestras de Si implantadas con Ti y recocidas con láser pulsado, que los átomos de Ti se sitúan en posiciones preferentemente intersticiales tras el recocido. De esta forma, el fenómeno de desacoplo explicado sobre la base de la aparición de una banda intermedia en Si, estudiado en el capítulo anterior, tendría su origen en dichos átomos de Ti intersticiales en una red de Si. Reafirmando este resultado, se ha predicho mediante estudios teóricos, que si se introduce Ti en Si por encima de una determinada concentración y en posiciones intersticiales, estas impurezas formarían una banda intermedia [10]. Sin embargo, la posición sustitucional de Ti en la red del Si no daría como resultado una banda intermedia incluso aunque la concentración de portadores superara el límite de Mott.

Los resultados expuestos en este capítulo sugieren que la desaparición del fenómeno de desacoplo no ha sido producida por un decremento de la concentración de impurezas por debajo del límite de Mott. Si se acepta que los átomos de Ti en posiciones intersticiales son los causantes de la aparición de una banda intermedia en Si, dichos átomos deben haber cambiado progresivamente a una posición distinta de la intersticial durante los recocidos isócronos.

Una de las posibilidades es que haya pasado a ser sustitucional, pero debido a la baja solubilidad sólida del Ti en Si es altamente improbable. Cierta cantidad de átomos de Ti pueden haber pasado a posiciones sustitucionales, pero sería una mínima proporción. Dado que las

temperaturas no han superado los 500 °C también se elimina la posibilidad de aparición de un siliciuro en volumen. Además, los siliciuros de Ti suelen tener movilidades muy bajas, lo cual habría sido detectado en las medidas eléctricas. Otra de las posibilidades es la formación de clústeres de Ti, o incluso clústeres de siliciuro. Aunque la concentración de impurezas es alta, puede que no sea suficiente para formar un siliciuro en volumen, y la contribución de posibles clústeres de siliciuro a las propiedades eléctricas totales podría ser despreciable. En este momento son necesarias más experiencias para validar o descartar estas y otras opciones al respecto.

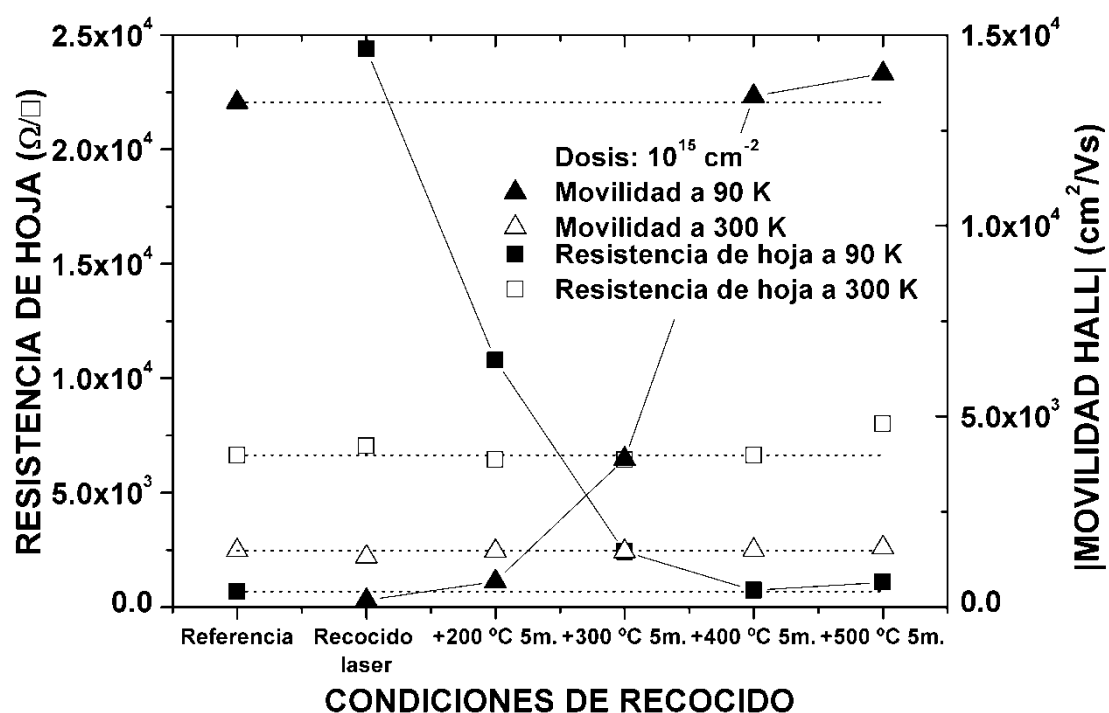


Figura 6.5 Resistencia de hoja y valor absoluto de la movilidad Hall, a 90 K y a 300 K, de dos muestras de Si implantadas con Ti a 32 keV con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocidas con una densidad de energía de 0.8 J/cm^2 . Una de las muestras ha sufrido además recocidos isócronos a 200 °C, 300 °C, 400 °C y 500 °C durante 5 minutos y tras cada recocido se ha caracterizado a 90 K y a 300 K. Se incluye la resistencia de hoja y el valor absoluto de la movilidad Hall a 90 K y a 300 K de una muestra de referencia.

6.3 CONCLUSIONES

- Se ha estudiado el efecto de tratamientos térmicos sobre Si implantado con Ti en altas dosis y recocido con PLM, para analizar su estabilidad térmica. Aunque la distribución en profundidad de las impurezas no cambia apenas a temperaturas por debajo de 500 °C, las propiedades de transporte eléctrico lo hacen drásticamente a temperaturas relativamente bajas. Esto determina que el material es térmicamente inestable, estando esta inestabilidad causada probablemente por la sobresaturación que lo caracteriza. No obstante, la estructura es capaz de soportar procesos térmicos a cierta temperatura antes de que sus propiedades desaparezcan totalmente.

- Aunque son necesarios más experimentos que lo confirmen, parece ser que el fenómeno de desacoplo no solo depende de que la concentración de Ti supere el límite de Mott, sino también de que las impurezas estén situada en una determinada posición dentro de la red cristalina del semiconductor, en este caso en posición intersticial. Aunque la difusión del Ti en Si es baja, parece ser que los recocidos isócronos cambian progresivamente al átomo de Ti de su posición intersticial a una diferente, haciendo desaparecer el fenómeno de desacoplo.

REFERENCIAS

- [1] E. R. Weber, “*Transition metals in silicon*”, *Applied Physics A* **30**, 1 – 22 (1983).
- [2] S. Hocine y D. Mathiot, “*Titanium diffusion in silicon*”, *Applied Physics Letters* **53**, 1269 – 71 (1988).
- [3] D. Mathiot y D. Barbier, “*Solubility enhancement of metallic impurities in silicon by rapid thermal annealing*”, *Journal of Applied Physics* **69**, 3878 – 81 (1991).
- [4] A. Luque, A. Martí, E. Antolín y C. Tablero, “*Intermediate bands versus levels in non-radiative recombination*”, *Physica B* **382**, 320 – 7 (2006).
- [5] M. Miyao, K. Itoh, M. Tamura, H. Tamura y T. Tokuyama, “*Furnace annealing behavior of phosphorous implanted, láser annealed silicon*”, *Journal of Applied Physics* **51**, 4139 – 44 (1980).
- [6] S. R. Wilson, W. M. Paulson, R. B. Gregory, G. Tam, C. W. White, B. R. Appleton, A. K. Rai y P. P. Pronko, “*Thermal stability of electrically active dopants in láser annealed silicon films*”, *Journal of Applied Physics* **54**, 5004 – 13 (1983).
- [7] M. H. Clark y K. S. Jones, “*Strain compensation in boron-indium coimplanted láser thermal processed silicon*”, *Journal of Applied Physics* **97**, 093525.1 – 4 (2005).
- [8] B. Chenevier, O. Chaix-Pluchery, I. Matko, R. Madar y F. La Via, “*Structural investigations of the C49-C54 transformation in TiSi₂ thin films*”, *Microelectronic Engineering* **55**, 115 – 22 (2001).
- [9] P. Stoltze, J. K. Norskov y U. Landman, “*Disordering and melting of aluminum surfaces*”, *Physical Review Letters* **61**, 440 – 3 (1988).
- [10] K. Sánchez, I. Aguilera, P. Palacios y P. Whanón, “*Assessment through first-principles calculations of an intermediate-band photovoltaic material based on Ti-implanted silicon: Interstitial versus substitutional origin*”, *Physical Review B* **79**, 165203.1 – 7 (2009).

PARTE II: GaP y GaNAs

FOSFURO DE GALIO

7.1 INTRODUCCIÓN

El GaP es uno de los materiales con mayor potencial en la investigación de células solares de banda intermedia. Su bandgap está cercano al máximo de emisión del espectro solar, y esto hace que un material de banda intermedia basado en GaP pueda tener una eficiencia cercana a la máxima teórica [1]. En los últimos años se han hecho diversas publicaciones al respecto [2 - 4], por lo que la obtención de un material de banda intermedia por implantación iónica basado en GaP resulta ser de enorme interés.

Debido a los buenos resultados obtenidos con la combinación de la implantación iónica y el recocido PLM en Si, se ha realizado un estudio de los mismos procesos en GaP, para obtener una banda intermedia con impurezas profundas. Estos efectos han sido estudiado frecuentemente en otros materiales III-V [5 - 7], pero hasta ahora se han realizado pocos estudios GaP [8]. En primer lugar, y para estudiar el efecto del recocido PLM sobre el GaP, se hará un análisis estructural de las capas superficiales resultantes tras un recocido PLM, sin implantación iónica previa. A continuación se analizarán las propiedades eléctricas de dichas capas. Al final de este capítulo se hará un breve estudio de las propiedades eléctricas de láminas de GaP implantadas con Ti y recocidas con PLM.

7.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

En la figura 7.1 se resumen los resultados de la caracterización mediante espectroscopia Raman. Se analizaron 4 tipos de muestras: GaP sin recocer, y muestras de GaP recocidas con densidades de energía de 0.2 J/cm^2 , 0.7 J/cm^2 y 1.2 J/cm^2 . El espectro Raman de la muestra sin recocer presenta un único pico importante, y es el correspondiente al modo Longitudinal Óptico (LO) del GaP, situado aproximadamente en 407 cm^{-1} [9]. Este resultado era el previsible ya que el sustrato de GaP tiene un carácter monocristalino, y este es el único modo permitido en la configuración de retrodispersión desde un plano (100).

El espectro de la muestra recocida con una densidad de energía de 0.2 J/cm^2 es prácticamente igual al de la muestra sin recocer, presentando el mismo pico correspondiente al modo LO. Sin embargo, la intensidad del pico es algo menor, lo que podría indicar una peor calidad cristalina. En cuanto a los espectros correspondientes a las muestras recocidas con una densidad de energía mayor (0.7 J/cm^2 y 1.2 J/cm^2), además del pico correspondiente al modo LO, un nuevo pico con un nivel importante aparece en torno a 367 cm^{-1} . Este pico se atribuye a un modo Transversal Óptico (TO), modo prohibido en la configuración de medida usada según las reglas de selección para la estructura zinc-blenda del GaP, por lo que no debería aparecer. La

presencia de un modo TO podría indicar una modificación en el carácter de la película recocida, resultando en un cristal policristalino y consecuentemente con granos con diferente orientación a la del sustrato. Este resultado se ha observado también en láminas de InP recocidas en condiciones similares [6]. El modo TO modo aparece también en el espectro del sustrato sin recocido, pero su nivel es despreciable con respecto al del modo LO.

Otro efecto producido por el recocido PLM a altas densidades de energía es el decremento del nivel del pico correspondiente al modo LO. Este decremento se vio en la muestra recocida con una densidad de energía de 0.2 J/cm^2 y es más acusado en la muestra recocida con una densidad de energía de 0.7 J/cm^2 . Esto indicaría una peor calidad cristalina en el segundo caso. En cambio, el nivel del pico en la muestra recocida con una densidad de energía de 1.2 J/cm^2 aumenta, y esto podría significar que la calidad cristalina de esta muestra es mejor que la de la muestra recocida con una densidad de energía de 0.7 J/cm^2 . Es interesante observar cómo el nivel del pico asociado al modo TO también aumenta.

Por otro lado, en los espectros de las muestras recocidas a alta densidad de energía es apreciable el ensanchamiento de los picos a bajos desplazamientos de frecuencia Raman, lo cual reafirma la hipótesis de que la lámina superficial recocida tiene una peor calidad cristalina, probablemente con múltiples defectos en los límites entre los diferentes dominios cristalinos. Por último, se ha observado una variación significativa de los desplazamientos de frecuencia Raman en el máximo del pico asociado al modo LO. Para la muestra sin recocer y la recocida con una densidad de energía baja el máximo del pico se sitúa en torno a 407 cm^{-1} , mientras que para las muestras recocidas con una alta densidad de energía dicho máximo se sitúa en torno a 404 cm^{-1} . Aunque la variación es pequeña se ha confirmado que es un resultado que se repite en todas las muestras similares, y podría ser debido a la presencia de tensión en la película producida por los defectos en los límites de los dominios cristalinos.

Debido a que el espectro de la muestra recocida con una densidad de energía de 0.2 J/cm^2 tiene tan solo una pequeña diferencia de nivel en el pico asociado al modo LO con respecto al sustrato, se podría concluir que el recocido a esa densidad de energía no produce un gran efecto en la capa superficial. Sin embargo, en los espectros de las muestras recocidas a alta densidad de energía la diferencia de intensidad en el modo LO y la aparición del modo TO podría indicar que en estos casos el recocido si ha producido un fundido y una posterior recristalización de una capa superficial de las muestras de GaP, estableciendo la densidad de energía mínima para fundido en el mismo orden que para el Si.

Las diferencias notables en la estructura de las muestras recocidas a alta densidad de energía podrían ser debidas a que el proceso de fundido y recristalización se produce en tiempos muy cortos, del orden de microsegundos o incluso nanosegundos [10], por lo que la estructura

puede no ser capaz de recuperarse tan rápidamente. Por otro lado, es típico que en los recocidos de semiconductores III-V se pierda el elemento más volátil por superficie, ocasionándose una pérdida de estequiometría que podría ser el origen del carácter policristalino de la lámina resultante debido al gran número de defectos por vacantes de fósforo [11].

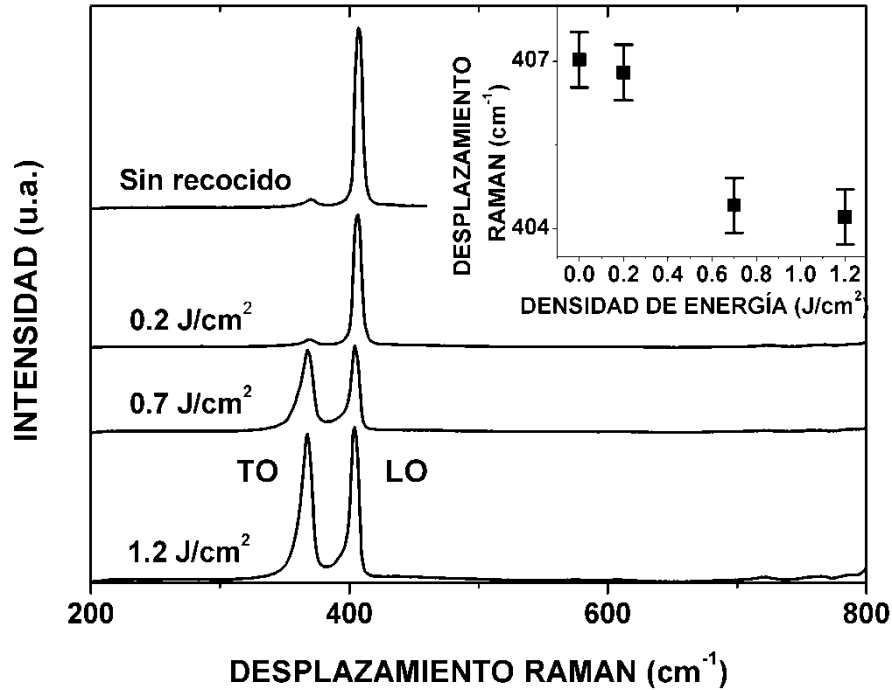


Figura 7.1 Espectros Raman a temperatura ambiente de muestras de GaP recocidas con diferentes densidades de energía (0.2, 0.7 y 1.2 J/cm²). Se incluye como referencia el espectro de una muestra sin recocer.

Para ahondar un poco más en el estudio de las propiedades estructurales de las láminas de GaP recocidas con PLM se realizó una caracterización usando la técnica de GIXRD realizando medidas a ángulos de incidencia en el rango $\omega = 0.1^\circ - 1.0^\circ$. Los resultados están expuestos en la figura 7.2. En la configuración de medida usada, los espectros del sustrato de GaP no tienen ningún pico, como corresponde a la difracción del plano (100), en la que todos los picos estarían prohibidos. Los espectros correspondientes a la muestra recocida con una densidad de energía de 0.2 J/cm² (figura 7.2.a) no presentan ninguna diferencia apreciable con respecto a los espectros del sustrato sin recocer. Este resultado sugeriría que las diferencias estructurales con el sustrato son mínimas, reafirmando los resultados obtenidos en el análisis por espectroscopia Raman.

Los espectros correspondientes a las muestras recocidas a altas densidades de energía (0.7 J/cm² y 1.2 J/cm²) se presentan en las figuras 7.2.b y 7.2.c. En ellos se observa un pico en torno a $2\theta = 28.5^\circ$ que se atribuye al plano (111) del GaP. Debido a que este es un pico prohibido en esta configuración, su aparición indicaría que las películas formadas tras el recocido PLM a altas densidades de energía tienen un carácter policristalino, confirmando los

resultados obtenidos mediante la espectroscopia Raman. La intensidad de estos picos es mayor en la muestra recocida con una densidad de energía de 1.2 J/cm^2 , probablemente debido a que el tamaño de los granos de la capa policristalina es mayor, produciendo una mayor intensidad en el ángulo asociado al plano (111). Aún siendo una lámina policristalina, la mayor intensidad de los picos del plano (111) indicarían que la muestra recocida con una densidad de energía de 1.2 J/cm^2 ha visto reducido el número de defectos, y por lo tanto mejorada su calidad cristalina.

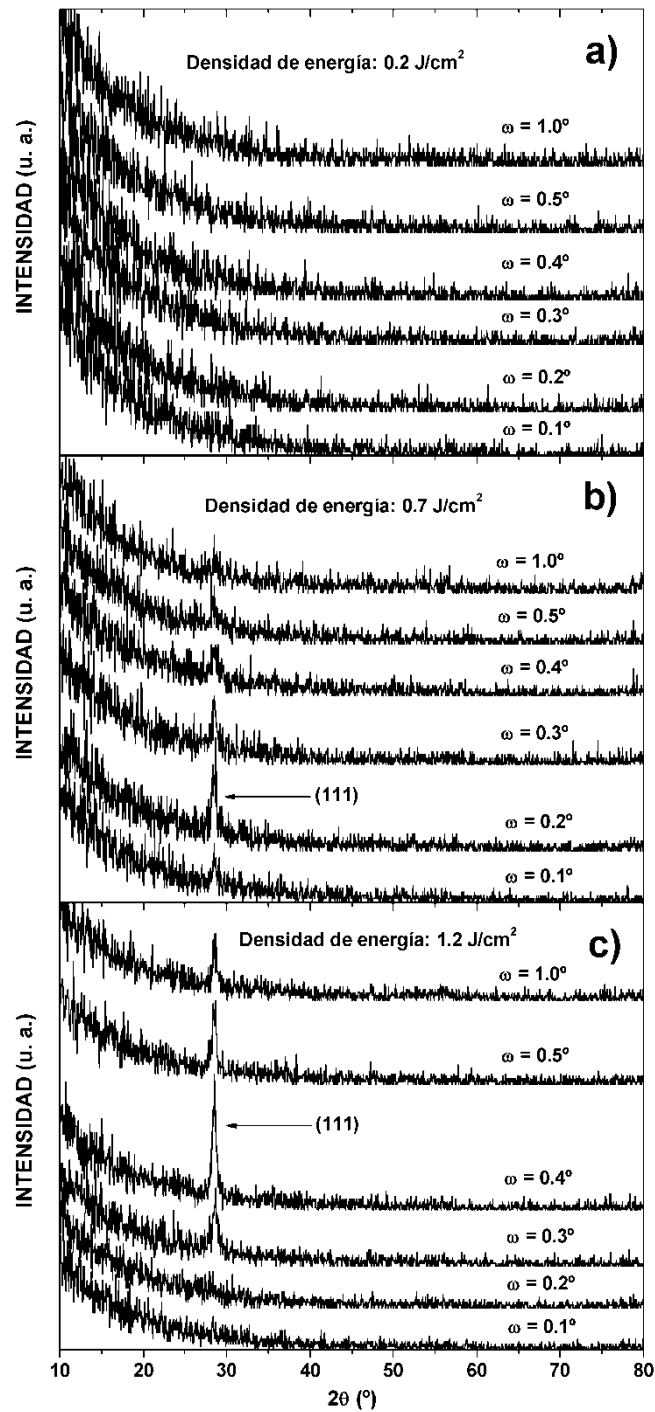


Figura 7.2 Patrones de GIXRD de muestras de GaP recocidas con diferentes densidades de energía: a) 0.2 J/cm^2 , b) 0.7 J/cm^2 y c) 1.2 J/cm^2 .

Por otro lado, como es habitual en los espectros de GIXRD, la intensidad de los picos varía en función del ángulo de incidencia, aumentando conforme dicho ángulo aumenta, hasta llegar a un máximo en el rango $\omega = 0.2^\circ - 0.4^\circ$. Después del máximo la intensidad del pico disminuye conforme aumenta el ángulo de incidencia. Esta variación está relacionada con el espesor de la capa, de tal forma que cuanto mayor sea el ángulo para el cual se da el máximo de la intensidad del pico, mayor será el espesor de la capa policristalina. En este caso la muestra recocida con 1.2 J/cm^2 tendría un espesor de capa policristalina mayor.

El siguiente estudio que se va a presentar sobre la estructura cristalina de las muestras de GaP recocidas con PLM es el de TEM. También se analizaron las láminas recocidas mediante ED, y los resultados se presentan en la figura 7.3. En la parte izquierda de la figura 7.3 se muestran las imágenes obtenidas por TEM, mientras que en la parte derecha se muestran los espectros de ED de las mismas muestras. La imagen de la muestra recocida con una densidad de energía de 0.2 J/cm^2 muestra una lámina con una estructura algo diferente a la del sustrato, probablemente con un contenido apreciable de defectos estructurales. Dicha lámina tiene un espesor menor de 10 nm. Sin embargo, el correspondiente espectro ED no tiene ninguna diferencia con un espectro del sustrato sin recocer, mostrando una estructura cristalina perfecta, lo que podría indicar, corroborando los anteriores resultados, que la muestra recocida a una densidad de energía de 0.2 J/cm^2 tiene una estructura cristalina prácticamente igual a la del sustrato, por lo que el recocido no ha tenido prácticamente ningún efecto.

Las imágenes correspondientes a las muestras recocidas a altas densidades de energía presentan claramente una capa policristalina de espesor creciente con la densidad de energía del recocido. Para 0.7 J/cm^2 el espesor de la lámina está en el rango de 20 – 30 nm, mientras que para 1.2 J/cm^2 el espesor es de aproximadamente 50 nm. Este resultado es congruente con la caracterización mediante GIXRD, donde se observaba un espesor creciente de la lámina policristalina conforme aumentaba la densidad de energía del recocido, y puede ser debido a que a mayores densidades de energía la capa fundida y recrystalizada sea más gruesa.

Por otro lado, el tamaño de los granos también parece aumentar con la densidad de energía del recocido, obteniéndose un tamaño de grano prácticamente igual al espesor de la capa para 1.2 J/cm^2 . En este caso, los granos van claramente desde el sustrato hacia la superficie y tienen una estructura columnar, sugiriendo que probablemente exista una dirección preferente de recrystalización en el recocido. Una orientación preferente de los granos es congruente con los resultados de GIXRD, donde tan solo era apreciable el plano (111). Además, en la caracterización Raman se apreciaba que conforme la densidad de energía aumenta, también lo hace la intensidad de los modos LO y TO, lo cual indicaba que aunque la calidad cristalina mejoraba, las láminas resultantes seguían siendo policristalinas. El incremento del tamaño de

grano al aumentar la densidad de energía de recocido podría indicar que si se aumenta la densidad de energía de recocido aún más, se podría obtener una capa monocristalina y con bajo nivel de defectos. En próximas experiencias se tratará de repetir los experimentos aumentando la densidad de energía de los recocidos.

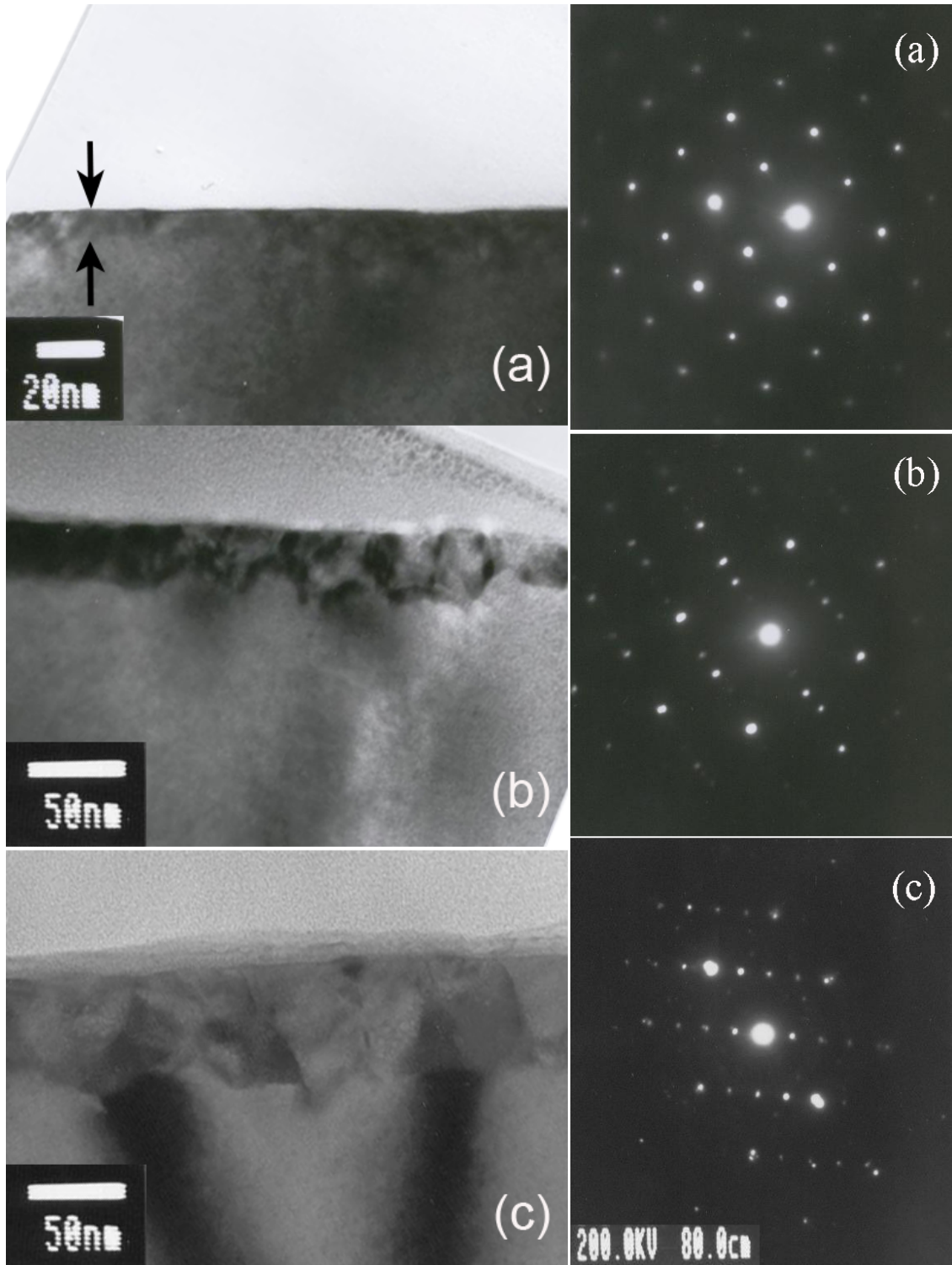


Figura 7.3 Izquierda: Imágenes TEM de muestras de GaP recocidas con a) 0.2 J/cm^2 , b) 0.7 J/cm^2 y c) 1.2 J/cm^2 .

Derecha: Patrones ED de muestras de GaP recocidas con a) 0.2 J/cm^2 , b) 0.7 J/cm^2 y c) 1.2 J/cm^2 .

En cuanto a los diagramas de ED de las muestras recocidas a altas densidades de energía, las láminas policristalinas presentan diferencias importantes frente al diagrama del sustrato. Entre los puntos más brillantes, que también aparecen en la medida del sustrato de referencia, aparecen puntos adicionales en unas direcciones determinadas. Estos puntos adicionales suelen estar asociados a defectos en la red [12]. En el diagrama de difracción de la muestra recocida con una densidad de energía de 1.2 J/cm^2 los puntos adicionales comentados no pueden distinguirse de los puntos principales del eje [100]. Sin embargo, en este diagrama aparecen otros puntos de baja luminosidad que están fuera de las direcciones preferentes, y que indicarían una desorientación de los dominios frente al sustrato. En general, aunque el tamaño de los dominios crece conforme aumenta la densidad de energía de recocido, las láminas son muy defectuosas.

Una posible causa del carácter policristalino de las láminas tras el recocido PLM podría ser la pérdida de estequiometría en el compuesto por una pérdida de P por la superficie. Es típico que los semiconductores III-V se protejan con un “capping” durante los recocidos, ya que el elemento más volátil tiende a evaporarse cuando la temperatura aumenta. Otro método para reducir este efecto es realizar los recocidos en una atmósfera sobrepresionada. La técnica de recocido PLM produce un cambio de temperatura muy brusco, y debido a la masa térmica del sustrato la temperatura de la capa superficial rápidamente desciende a la temperatura del ambiente, por lo que es improbable que haya pérdida de fósforo.

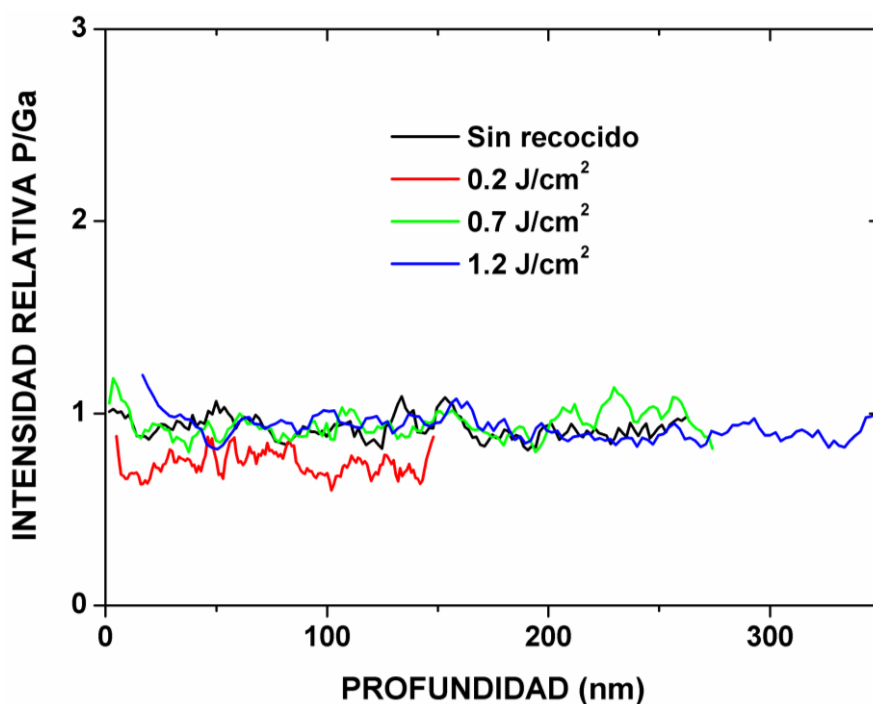


Figura 7.4 Señal ToF-SIMS de P referenciada a la señal de Ga en función de la profundidad para muestras de GaP recocidas con diferentes densidades de energía (0.2 , 0.7 y 1.2 J/cm^2). Se incluye como referencia la señal de una muestra sin recocer.

Para determinar si la pérdida de P es la causante de las láminas policristalinas y defectuosas se realizaron medidas de ToF-SIMS. Relacionando las señales obtenidas para el fósforo y para el galio, se puede estimar la estequiometría relativa en función de la profundidad. Los resultados se muestran en la figura 8.4. Se observa que para todas las muestras la relación entre la señal del P y la del Ga es prácticamente constante hasta una profundidad mucho mayor que la del espesor de la capa policristalina. Esto indicaría que la estequiometría de las muestras en el sustrato y en las láminas superficiales es la misma, y por lo tanto la cantidad de Ga y de P es prácticamente igual. La única muestra que difiere un poco es la muestra recocida con una densidad de energía de 0.2 J/cm^2 , pero la diferencia entra dentro del error. Además, la estequiometría es constante hasta 150 nm, y en esta muestra la capa defectuosa era de tan solo unos 10 nm, por lo que se concluye que la diferencia en relación a las otras muestras es tan solo un error de la medida.

Como se ha comentado en la introducción, la técnica de recocido PLM ha sido usada frecuentemente para recuperar la estructura cristalina en materiales III-V tras una implantación iónica. Sin embargo, en GaP el resultado es una estructura policristalina y muy defectuosa, incluso aunque no haya habido amorfización por una implantación iónica, e incluso aunque las densidades de energía usadas son superiores a las necesarias para recuperar la estructura cristalina en otros materiales III-V [5]. Hay que considerar que la energía de enlace del GaP es hasta un 20% mayor que la del arseniuro de galio [13, 14], lo cual podría dificultar los procesos de recristalización. Además, la creación de defectos en materiales binarios por la acción del recocido PLM se incrementa conforme aumenta la energía del bandgap [15]. Estos defectos suelen estar situados en una capa superficial de en torno a 30 – 50 nm de espesor. En nuestro caso, además de una capa defectuosa, la estructura de dicha capa es policristalina.

Un posible método para obtener capas recristalizadas con una estructura monocristalina podría ser aumentar aún más la densidad de energía del recocido PLM, ya que como se ha podido constatar, a medida que la densidad de energía aumentaba, también lo hacía el tamaño de grano. Podría existir un límite a partir del cual el tamaño de grano fuera mucho más grande que el espesor de la capa y la estructura resultante fuera monocristalina.

7.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE GaP SIN IMPLANTAR

Para las muestras analizadas en el apartado anterior, se realizó una caracterización de las propiedades de transporte eléctrico, usando la configuración de van der Pauw. En la figura 7.5 se muestran los resultados de la caracterización de la resistencia de hoja en función de la temperatura para 3 muestras: un sustrato sin dopar de referencia, y dos muestras recocidas con

una densidad de energía de 0.7 J/cm^2 y 1.2 J/cm^2 . Hay que recordar que las dos muestras recocidas con las densidades de energía comentadas presentaban evidentes diferencias con respecto al sustrato de referencia en la caracterización estructural.

La resistencia de hoja de estas dos muestras tiene un comportamiento con la temperatura claramente diferente al del sustrato de referencia. La tendencia la muestra de referencia es un decrecimiento de la resistencia de hoja cuando aumenta la temperatura, debido a la activación térmica de los portadores (ver figura 7.7), y a partir de unos 300 K la resistencia de hoja es prácticamente constante, aunque con un ligero incremento con la temperatura, a causa del decremento de la movilidad con la temperatura (ver figura 7.6).

En cambio, la resistencia de hoja de las muestras recocidas muestran 2 regiones diferenciadas: una región a baja temperatura donde la resistencia de hoja aumenta ligeramente, y tras una transición entre 270 K y 290 K, una región a alta temperatura donde la resistencia de hoja es prácticamente constante. Hay que comentar que se han encontrado importantes diferencias entre las configuraciones giradas 90° en la caracterización de la resistencia de hoja con la técnica de van der Pauw. Estas diferencias aparecen en las muestras recocidas, pero no en la muestra de referencia sin recocer, y no pueden ser explicadas mediante el factor geométrico $f(Q)$ (ver capítulo 2). Este hecho podría reflejar cierta anisotropía de conducción causada por la formación en la lámina recocida de dominios desorientados con respecto al sustrato, como se apreció en la caracterización mediante GIXRD.

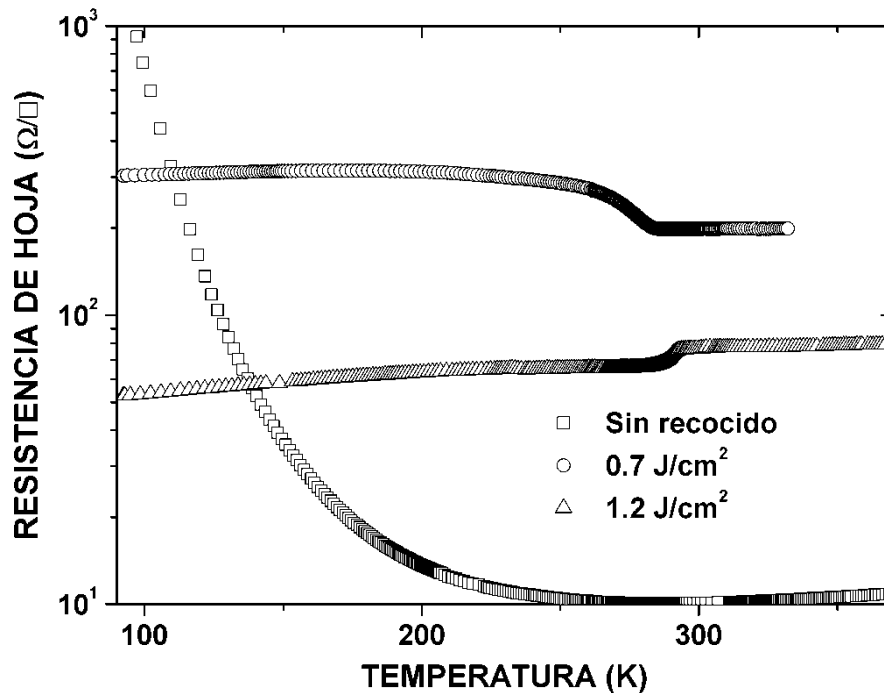


Figura 7.5 Resistencia de hoja en función de la temperatura de muestras de GaP recocidas con diferentes densidades de energía (0.7 y 1.2 J/cm^2). Se incluye como referencia la resistencia de hoja de una muestra sin recocer.

En la figura 7.6 se puede observar la movilidad Hall medida en la configuración de van der Pauw para las mismas muestras. Todas las muestras analizadas en este capítulo resultan ser de tipo n, por lo que se representa realmente es el valor absoluto de la movilidad. El sustrato de referencia muestra la tendencia típica a estas temperaturas donde la movilidad disminuye a medida que la temperatura aumenta debido a la dispersión por los fonones de la red.

Sin embargo, las muestras recocidas tienen una movilidad muy baja, prácticamente nula. Esta movilidad despreciable es causada por la alta cantidad de defectos en la capa policristalina, como se ha comentado en el apartado de la caracterización estructural. Debido a que la movilidad es muy baja, no puede apreciarse la misma transición observada en torno a 270 K – 290 K mostrada en la medida de la resistencia de hoja. No obstante, la movilidad de la muestra recocida con una densidad de energía de 1.2 J/cm² es prácticamente el doble de la movilidad de la muestra recocida con una densidad de energía de 0.7 J/cm², alrededor de 0.75 cm²/Vs y 0.3 cm²/Vs respectivamente, lo cual explicaría en parte la diferencia en la resistencia de hoja. Esta diferencia en la movilidad podría venir determinada por el hecho de que la muestra recocida con una densidad de energía de 1.2 J/cm² tiene una calidad cristalina algo mejor, con menos defectos, un tamaño de grano mayor, y con un espesor de la capa policristalina también mayor.

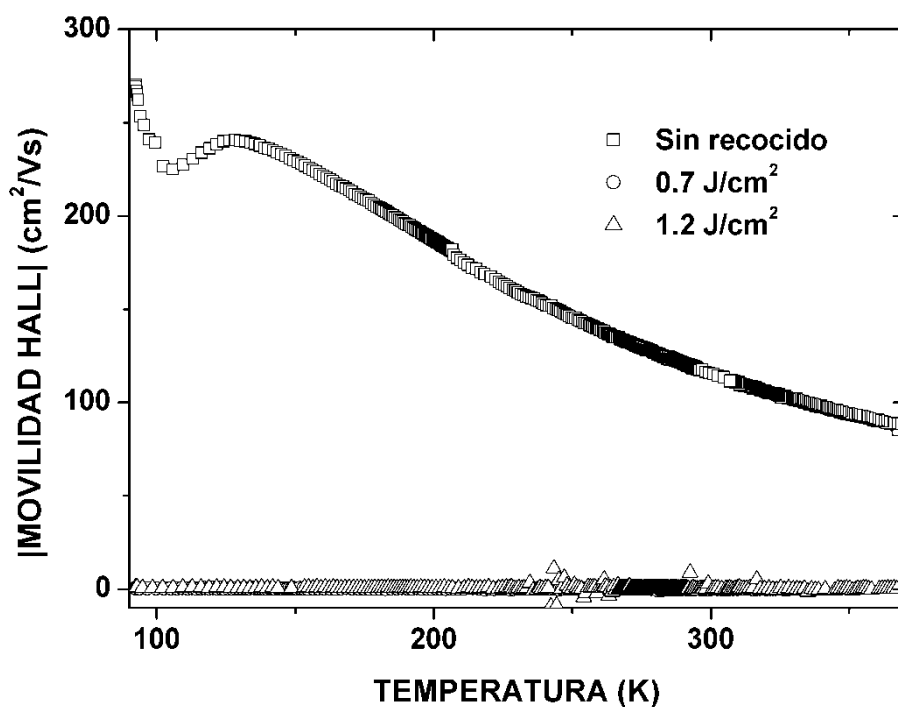


Figura 7.6 Valor absoluto de la movilidad Hall en función de la temperatura de muestras de GaP recocidas con diferentes densidades de energía (0.7 y 1.2 J/cm²). Se incluye como referencia el valor absoluto de la movilidad Hall de una muestra sin recocer.

En cuanto a la concentración de portadores, los resultados de la caracterización pueden verse en la figura 7.7. El perfil del sustrato de referencia responde a la estadística típica de un

donor situado a una distancia de en torno a 0.11 eV de la banda de conducción, con una concentración de impurezas de en torno a $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Sin embargo, los perfiles de las muestras recocidas tienen un carácter metálico, con una concentración de portadores muy alta y aproximadamente constante, de en torno 10^{18} cm^{-3} para la muestra recocida con 0.7 J/cm^2 y de aproximadamente $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para la muestra recocida con 1.2 J/cm^2 . Estas concentraciones están referidas al espesor de la muestra completa, es decir, aproximadamente $500 \mu\text{m}$.

Como se ha visto en el análisis estructural, el espesor de las láminas es del orden de 20 – 50 nm. Debido a que la movilidad es muy baja y esto implica una alta dificultad en la caracterización, existiendo una gran dispersión en los datos para la concentración de portadores. Estos portadores podrían provenir de los defectos de la red, que actúan como donores, ya que la concentración de portadores del sustrato de referencia es varios órdenes de magnitud menor. En torno a 270 K – 290 K puede apreciarse que hay un cambio en el comportamiento del perfil de la concentración de portadores de las muestras recocidas. A altas temperaturas la concentración de portadores parece aumentar, aunque debido a la dispersión de los puntos es difícil obtener una medida fiable. Este cambio en el comportamiento puede relacionarse con el cambio en los perfiles de la resistencia de hoja, que se produce aproximadamente a las mismas temperaturas.

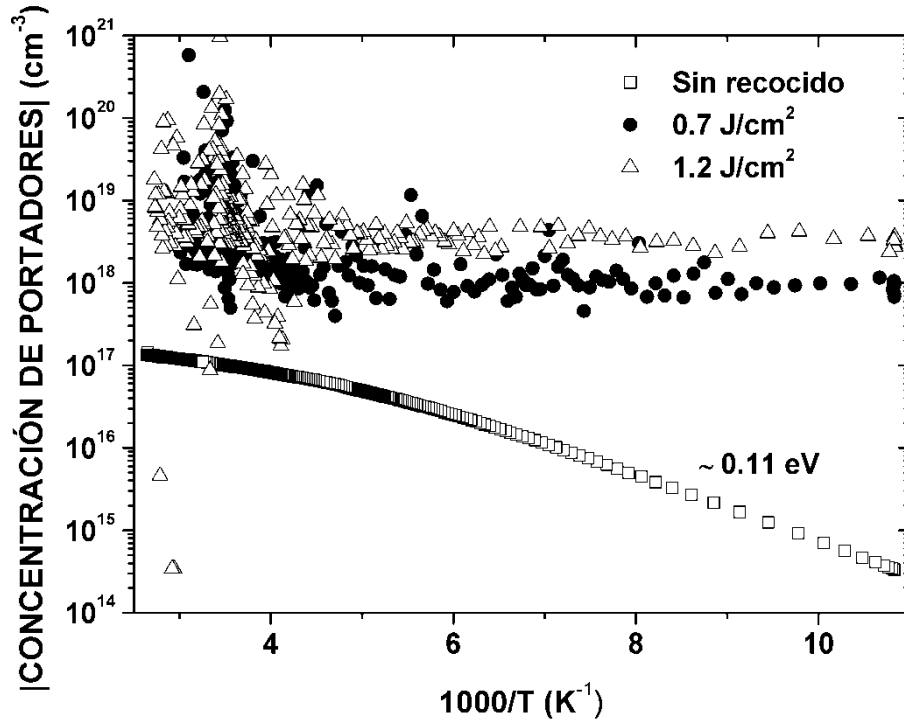


Figura 7.7 Valor absoluto de la concentración de portadores en función de la temperatura de muestras de GaP recocidas con diferentes densidades de energía (0.7 y 1.2 J/cm^2). Se incluye como referencia el valor absoluto de la concentración de portadores de una muestra sin recocer.

Para ahondar más aún en el fenómeno que produce la transición observada en torno a 275 K – 290 K en las propiedades de transporte, se ha estudiado la relación $V/\Delta V$ en la

configuración de van der Pauw. Como se dedujo en la ecuación 4.17, este parámetro depende de la resistencia de hoja de la capa superficial, de la resistencia de hoja del sustrato, de la resistencia de los contactos, de la relación entre el tamaño de los contactos y el tamaño de la muestra, y de una función de desacoplo que representaba la resistencia de la interfaz entre la capa superficial y el sustrato. Cuando la situación es ideal, la relación $V/\Delta V$ es una constante de un valor cercano a $V/\Delta V = \pi/\ln 2$. Cuando la situación no es ideal, la relación $V/\Delta V$ se incrementa con respecto al valor ideal, pero en general, un valor próximo al ideal indica unos contactos óhmicos y con una baja resistencia. En el capítulo 5 se realizó un análisis de la relación $V/\Delta V$ en función de la temperatura en Si implantado con Ti, concluyendo que el estudio de dicha relación podía determinar que existía un cambio drástico con la temperatura en la resistividad de la muestra, originado por una reducción brusca de la resistencia de la interfaz entre la capa implantada y el sustrato. Esta reducción de la resistencia de la interfaz hace que a bajas temperaturas la conducción se realice tan solo por la capa implantada, con una conductividad relativamente baja, y altas temperaturas la conducción se realice también por el sustrato, disminuyendo radicalmente la resistencia total. Es el fenómeno que hemos denominado desacoplo.

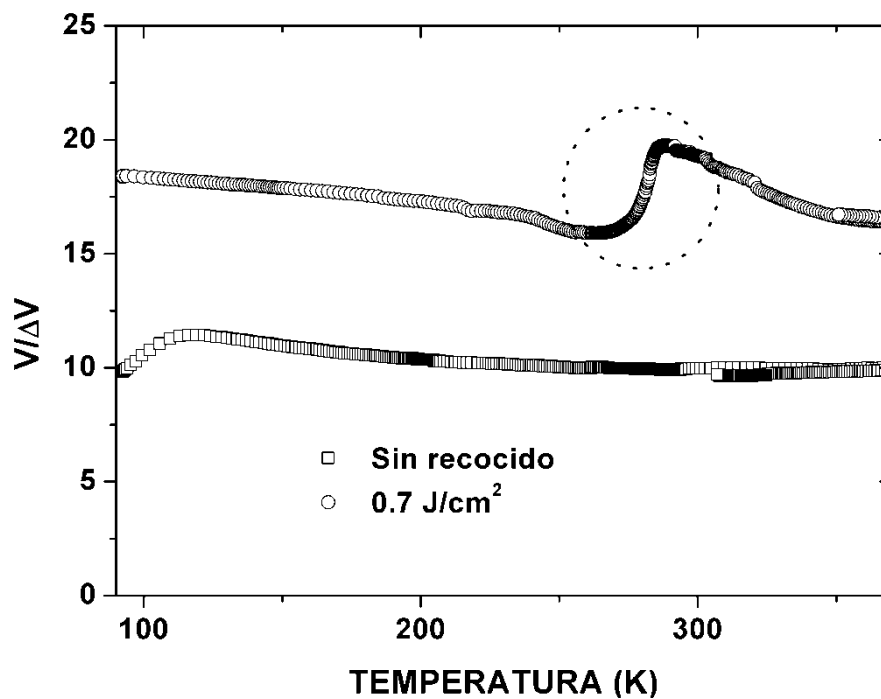


Figura 7.8 Relación de tensiones en la configuración de van der Pauw en función de la temperatura para una muestra de GaP sin recocer y para una muestra recocida con una densidad de energía de 0.7 J/cm^2 .

En general, cuando la relación $V/\Delta V$ varía lentamente con la temperatura, se puede concluir que no hay ninguna transición. Cuando en la relación $V/\Delta V$ hay un cambio brusco, esto es indicativo de una transición en los caminos de conducción. En la relación $V/\Delta V$ del sustrato (figura 7.8), la variación es lenta con la temperatura, indicando que no hay un cambio

en los caminos de conducción. Sin embargo, en la relación $V/\Delta V$ de la muestra recocida con 0.7 J/cm^2 hay un cambio brusco que coincide con la temperatura del cambio en la resistencia de hoja y en la concentración de portadores. Este cambio en la relación $V/\Delta V$ podría ser indicativo de que a bajas temperaturas la resistencia de la interfaz entre la capa recocida y el sustrato es alta, realizándose la conducción mayoritariamente por la capa recocida. En cambio, a altas temperaturas la resistencia de la interfaz disminuye y la conducción pasa a ser también por el sustrato. Además, el valor medio de la relación $V/\Delta V$ para la muestra recocida con una densidad de energía de 0.7 J/cm^2 es bajo, de aproximadamente 17, lo cual indica que los contactos son óhmicos y poco resistivos en el rango caracterizado.

El fenómeno de desacoplo del sustrato no es raro, y se da en otras estructuras similares [16 - 19]. Para explicarlo, se podría considerar una estructura de bandas genérica como la de la figura 7.9. En la parte derecha estaría el sustrato, con un donador superficial que a bajas temperaturas forzaría al nivel de Fermi a estar muy cerca de la banda de conducción. En la parte izquierda estaría la capa superficial, que debido a la gran cantidad de defectos, tendría una enorme cantidad de estados en la banda prohibida, que forzarían al nivel de Fermi a permanecer prácticamente constante en todo el rango de temperaturas caracterizado. A baja temperatura existiría una barrera de potencial ΔE que los electrones tendrían que superar para pasar del sustrato a la capa superficial.

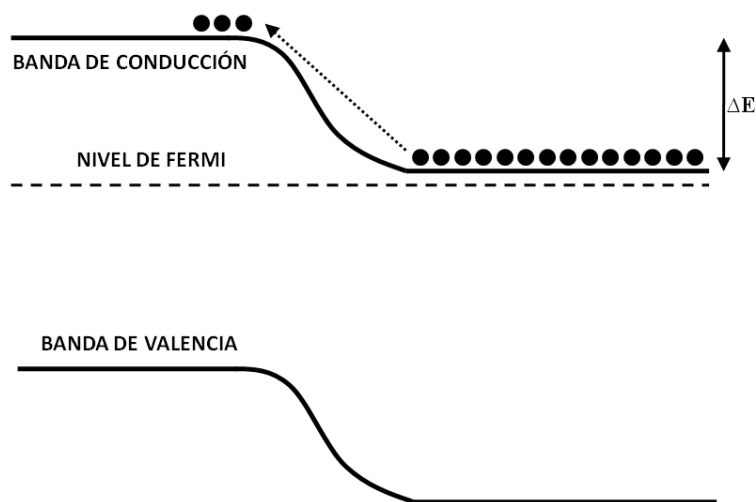


Figura 7.9 Esquema de bandas hipotético de una muestra de GaP recocida mediante láser pulsado con una densidad de energía entre 0.7 y 1.2 J/cm^2 .

Este esquema es similar al de un material con banda intermedia sobre un sustrato tipo n, con la diferencia de que no habría conducción añadida por la banda intermedia de la capa superficial. En la figura 7.10 se ha esquematizado un corte transversal de la estructura de van der Pauw para la caracterización eléctrica, donde se representa la resistencia de la capa superficial, la resistencia del sustrato, y la barrera de potencial de la interfaz entre ambas. La

barrera de potencial podría asemejarse a un diodo. Al introducir la corriente entre dos contactos, uno de los diodos que representan la barrera de potencial estaría en directa, mientras que el otro estaría en inversa. El diodo en inversa introduciría una resistencia tan alta a la conducción que el resultado total podría reducirse a una conducción tan solo por la capa superficial, despreciando el sustrato. A medida que la temperatura aumentase, al disminuir la barrera de potencial, dicha resistencia del diodo en inversa se vería reducida, hasta que a cierta temperatura cercana a la transición, la resistencia comenzaría a ser despreciable. El diodo en directa podría modelarse simplemente como un cortocircuito, ya que la resistencia introducida sería despreciable.

A altas temperaturas el nivel de Fermi en el sustrato se desplazaría hacia la banda de valencia, mientras que en la capa superficial permanecería prácticamente constante. El resultado es que la barrera de potencial se vería reducida, de tal forma que la resistencia introducida por la interfaz disminuiría. Además, a medida que la temperatura aumenta, la energía de los electrones también lo hace, con lo que más portadores podrían superar la barrera de potencial. A determinada temperatura la resistencia de la interfaz podría considerarse despreciable y la conducción por el sustrato empezaría a ser importante. De esta manera habría una transición de una conducción por la capa superficial a una conducción por la capa superficial y por el sustrato.

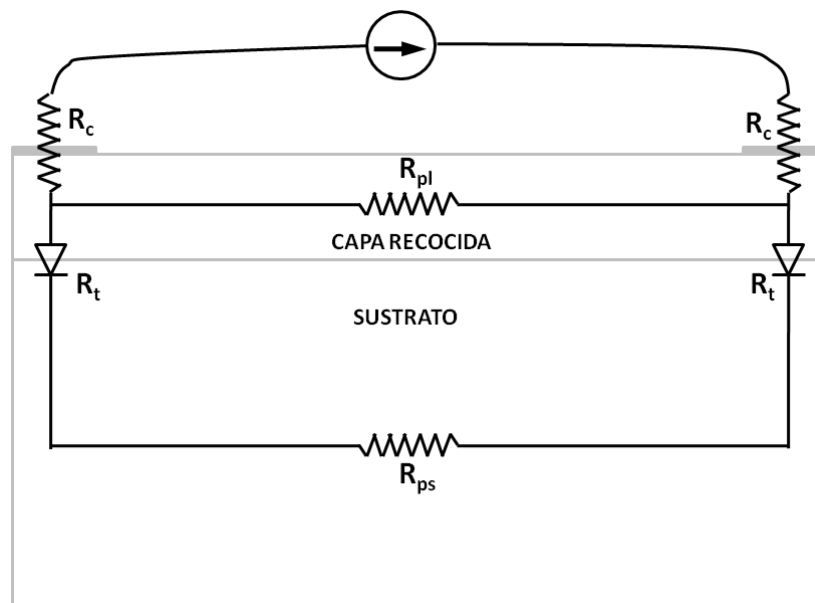


Figura 7.10 Modelo eléctrico de un corte transversal de una muestra de GaP recocida con PLM medida con la configuración de van der Pauw.

Para modelar la resistencia de la interfaz se podría usar el fenómeno de emisión termoiónica desde la banda de conducción del sustrato a la banda de conducción de la capa recocida. La concentración de portadores no es excesivamente alta, por lo que pueden

despreciarse efectos de emisión túnel. La resistencia específica (Ωcm^2) de contacto introducida sería [20]:

$$R_c = \frac{kT}{A^{**}T^2} e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (7.1)$$

Donde A^{**} es la constante de Richardson efectiva reducida. Si asumimos que tan solo hay líneas de corriente transversales a la superficie de la muestra debajo del contacto, la resistencia entre dicha capa recocida y el sustrato podría modelarse de la forma:

$$R_t = \frac{R_c}{S_c} \quad (7.2)$$

Donde S_c es el tamaño del contacto. Considerando que en el sustrato el nivel donar está situado en torno a 0.11 eV de la banda de conducción y que su concentración es de alrededor de $N_d=2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, la variación de la distancia entre el nivel de Fermi y la banda de conducción en el sustrato, según la estadística de Fermi-Dirac, sería la mostrada en la figura 7.11. Se ha usado un valor de $N_c=3.4 \times 10^{15} T^{3/2} \text{ cm}^{-3}$ para la densidad efectiva de estados en la banda de conducción del GaP [21].

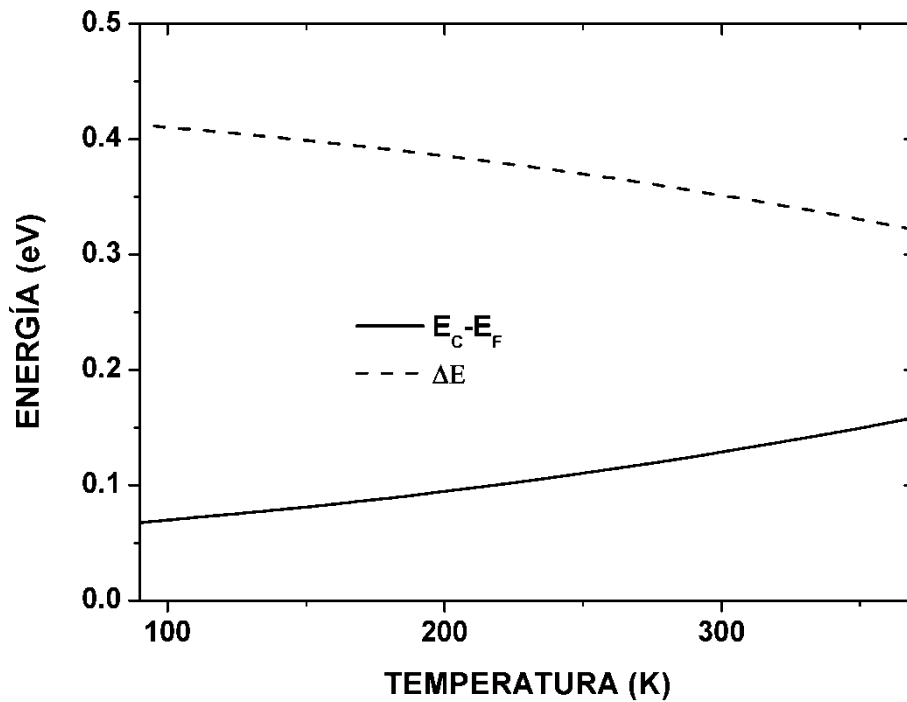


Figura 7.11 Variación teórica con la temperatura de la distancia del nivel de Fermi a la banda de conducción en un sustrato de GaP de referencia. Variación teórica de la barrera de potencial en la banda de conducción en la interfaz entre la capa recocida y el sustrato en una muestra de GaP recocida con PLM.

Para determinar la distancia entre el nivel de Fermi y la banda de conducción en la capa recocida habría que determinar la energía de los defectos dentro del bandgap. Experimentalmente se ha determinado que en GaP sin dopar se forman mayoritariamente dos

defectos, uno a 0.48 eV de la banda de conducción y otro a 0.98 eV [22]. Cálculos previos obligan a desechar el segundo defecto ya que su distancia a la banda de conducción es demasiado alta, y por lo tanto la barrera de potencial sería demasiado alta. Aceptando entonces que el nivel de Fermi está situado en torno a 0.48 eV de la banda de conducción en la capa recocida, y que es aproximadamente constante en el rango de temperaturas, la variación de la energía de la barrera de potencial con la temperatura, es decir, la diferencia entre la distancia del nivel de Fermi a la banda de conducción en sustrato y capa recocida, sería la de la figura 7.11.

Suponiendo un valor para la constante de Richardson de $A^{**} \approx 120 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ [20] y un tamaño de contacto de aproximadamente $S_c \approx 0.01 \text{ cm}^2$, se puede estimar el valor de la resistencia transversal R_t introducida por la interfaz entre el sustrato y la capa recocida. El valor de R_t según las ecuaciones 7.1 y 7.2 se ha representado en la figura 7.12. En la misma figura se ha representado el valor de la resistencia del sustrato vista desde dos contactos contiguos, R_{ps} , para la cual se ha usado la resistencia de hoja mostrada en la figura 7.5 y un valor de $\alpha = 2$ (ver apartado 4.2).

A muy baja temperatura la emisión termiónica es poco probable, y la resistencia de la interfaz es muy alta. A medida que la temperatura aumenta dicha resistencia disminuye de forma exponencial. En torno a 250 K la resistencia de la interfaz es igual a la resistencia del sustrato, y por encima de esa temperatura la resistencia de la interfaz es despreciable con respecto a la resistencia del sustrato. Usando la ecuación 4.6 se obtiene la expresión $F = G_t / (G_t + G_{ps})$ para la función de desacoplo, donde $G_t = 1/R_t$ y $G_{ps} = 1/R_{ps}$. A muy baja temperatura la resistencia de la interfaz es extremadamente alta, y la función de desacoplo es prácticamente nula. En torno a 250 K la resistencia de la interfaz y la resistencia del sustrato son iguales y la función de desacoplo vale aproximadamente 0.5. En el rango de temperaturas en el que la resistencia de la interfaz es despreciable la función de desacoplo es prácticamente igual a 1.

Como se explico en los capítulos anteriores, la función de desacoplo determina en qué grado están conduciendo en paralelo la capa superficial y el sustrato. Un valor de $F = 0$ indicaría que tan solo hay conducción por la capa superficial, mientras que un valor de $F = 1$ significaría que la capa superficial y el sustrato están conduciendo perfectamente en paralelo. Como se ha comentado, la resistencia de hoja de las muestras recocidas parece tener 2 comportamientos diferentes, uno a baja temperatura y otro a alta temperatura. Observando la tendencia de la resistencia de hoja de la muestra recocida con una densidad de energía de 0.7 J/cm^2 (figura 7.5) se puede ver como la tendencia de baja temperatura parece empezar a cambiar por encima de 250 K y prácticamente a 280 K la resistencia de hoja comienza a ser constante, entrando ya en la tendencia de alta temperatura. Lo mismo ocurre con la muestra recocida con

una densidad de energía de 1.2 J/cm^2 , en la que la tendencia de alta temperatura comienza en torno a 290 K.

La transición en la resistencia de hoja de ambas muestras se puede correlar bastante bien con la estimación de la función de desacoplo (figura 7.12), la cual tiene un valor de aproximadamente la unidad cuando la temperatura esta en torno a 290 K. Según el modelo, a partir de 290 K la resistencia de la interfaz sería despreciable, y la conducción se realizaría en paralelo por la capa recocida y por el sustrato. Dado que a esas temperaturas la resistencia de hoja del sustrato es prácticamente constante con la temperatura, y que el espesor del sustrato es mucho mayor que el de la capa recocida, es lógico que el comportamiento de la resistencia de hoja total se parezca al de la resistencia de hoja del sustrato, es decir, constante con la temperatura.

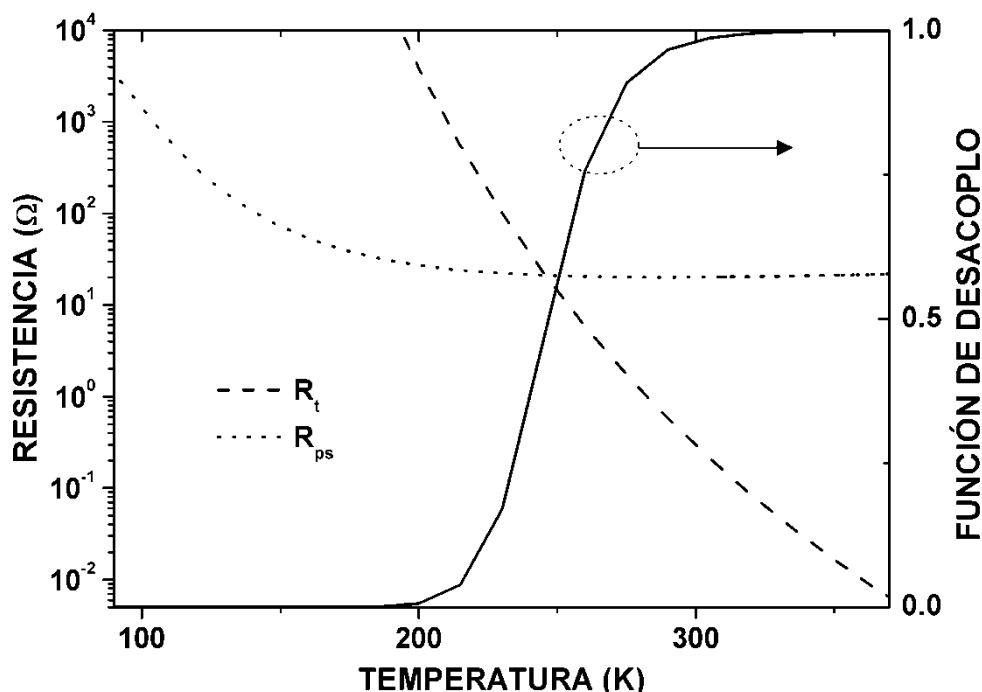


Figura 7.12 Resistencia transversal modelada entre un contacto y el sustrato en una muestra de GaP recocida con PLM en función de la temperatura. Resistencia de una muestra de GaP de referencia vista desde dos contactos contiguos en configuración de van der Pauw en función de la temperatura. Función de desacoplo modelada para una muestra de GaP recocida con PLM en función de la temperatura.

El espesor de la capa recocida es un factor determinante en el valor de la resistencia de hoja antes y después de la transición [18]. Una capa superficial más gruesa tendría una resistencia menor, aunque la transición debería seguir teniendo lugar en el mismo rango de temperaturas. A medida que la densidad de energía de recocido aumenta, también lo hace el espesor de la capa superficial fundida, y por lo tanto el espesor de la capa policristalina resultante es mayor. Cuando la resistencia de la capa recocida va disminuyendo la transición se va haciendo menos evidente, ya que la conductividad de la capa es lo suficientemente alta como

para que apenas haya diferencia entre una conducción por la capa superficial y una conducción en paralelo por la capa superficial y por el sustrato. Por otro lado, como se ha mostrado en el análisis estructural, conforme la densidad de energía del recocido aumenta, el tamaño de grano de la lámina aumenta, el número de defectos se reduce y en general la calidad cristalina mejora. Esto hace que la resistencia de hoja disminuya, debido a una mayor movilidad de los portadores.

7.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE GaP IMPLANTADO CON Ti

El efecto de desacoplo mostrado en el apartado anterior se ha medido también en muestras de GaP implantadas con Ti y recocidas con PLM (figura 7.13). El resultado del recocido es también una lámina superficial policristalina y defectuosa en todos los casos, independientemente de los parámetros de la implantación. No obstante, la resistencia de hoja parece aumentar conforme aumenta la dosis de implantación, principalmente debido al decremento de la movilidad por la dispersión con las impurezas de Ti introducidas.

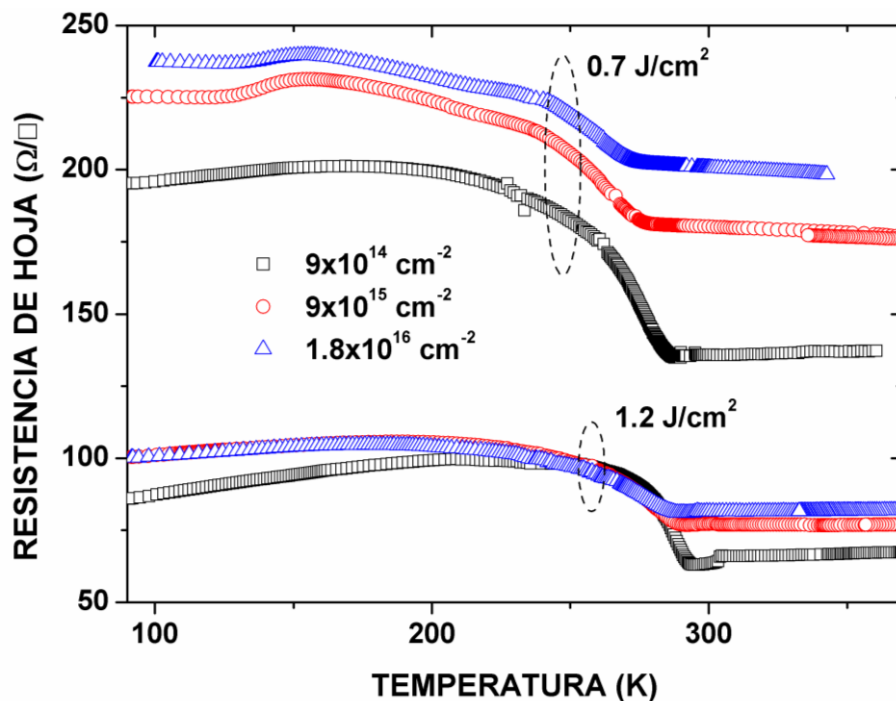


Figura 7.13 Resistencia de hoja en función de la temperatura de muestras de GaP implantadas con Ti con diferentes dosis (9×10^{14} , 9×10^{15} y $1.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) y recocidas con diferentes densidades de energía (0.7 y 1.2 J/cm^2).

Lo que se puede extraer de este resultado es que el efecto de desacoplo producido por la baja calidad cristalina de la capa superficial enmascara la posible aportación de las impurezas de Ti a las propiedades eléctricas. Evidentemente, un objetivo básico para obtener un material de banda intermedia mediante implantación iónica de centros profundos en GaP es conseguir

láminas superficiales monocristalinas tras el recocido de GaP sin implantar, para después pasar a realizar las implantaciones y tratar de repetir los resultados.

7.5 CONCLUSIONES

- La caracterización estructural del GaP recocido con la técnica PLM, con o sin implantación previa de Ti, muestra una estructura policristalina y defectuosa. El tamaño de grano y el espesor de la capa policristalina crecen a medida que crece la densidad de energía del PLM.
- El efecto del recocido sobre las propiedades eléctricas es una reducción drástica de la movilidad de los portadores y un incremento de la resistencia de hoja. Estos mismos resultados han sido observados en otros semiconductores III-V recocidos con la técnica PLM.
- Son necesarios más experimentos para determinar la validez de la técnica de recocido PLM sobre GaP para obtener láminas superficiales de buena calidad cristalina.

REFERENCIAS

- [1] Luque y A. Martí, “Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels”, *Physical Review Letters* **78**, 5014 – 7 (1997).
- [2] P. Palacios, J. J. Fernández, K. Sánchez, J. C. Conesa y P. Wahnón, “First-principles investigation of isolated band formation in half-metallic $Ti_xGa_{1-x}P$ ($x=0.3125-0.25$)”, *Physical Review B* **73**, 085206.1 – 8 (2006).
- [3] C. Tablero, “Analysis of the optical properties for Ga_4P_3Ti compound with a metallic intermediate band”, *Computational Material Science* **36**, 263 – 7 (2006).
- [4] C. Tablero, “Optical properties for $Ga_{32}P_{31}Cr$ and $Ga_{31}P_{32}Cr$ intermediate band materials”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, 203 – 12 (2006).
- [5] K. M. Yu, W. Walukiewicz, M. A. Scarpulla, O. D. Dubon, J. Wu, J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, J. W. Beeman, M. R. Pillai y M. J. Aziz, “Synthesis of GaN_xAs_{1-x} thin films by pulsed laser melting and rapid thermal annealing of N^+ -implanted GaAs”, *Journal of Applied Physics* **94**, 1043 – 9 (2003).
- [6] G. Vitali, C. Pizzuto, G. Zollo, D. Karpuzov, M. Kalitzova, P. van der Heide, G. Scarmacio, V. Spagnolo, L. Chiavarone y D. Manno, “Structural reordering and electrical activation of ion-implanted GaAs and InP due to laser annealing in a controlled atmosphere”, *Physical Review B* **59**, 2986 – 94 (1999).
- [7] K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, D. Bour, R. Farshchi, O. D. Dubon, S. X. Li, I. D. Sharp y E. E. Haller, “Multiband GaNAsP quaternary alloys”, *Applied Physics Letters* **88**, 092210 (2006).
- [8] G. A. Kachurin, R. N. Lovyagin, E. V. Nidaev y S. I. Romanov, “Epitaxial crystallization of GaP films on Si by nanosecond laser pulses”, *Soviet Physics of Semiconductors* **14**, 272 – 4 (1980).
- [9] M. V. Hobden y J. P. Russell, “The Raman spectrum of gallium phosphide”, *Physics Letters* **13**, 39 – 41 (1964).

- [10] G. J. Galvin, M. O. Thompson, J. W. Mayer, R. B. Hammond, N. Paulter y P. S. Peercy, "Measurement of the velocity of the crystal-liquid interface in pulsed láser annealing of Si", *Phys. Rev. Lett.* **48**, 33 – 6 (1982).
- [11] D. E. Davies, E. F. Kennedy, J. J. Corner y J. P. Lorenzo, "InP surface conducting films from electron-pulse annealing", *Applied Physics Letters* **36**, 922 – 4 (1980).
- [12] D. B. Williams y B. C. Carter, "Transmission Electron Microscopy. II, Diffraction" (Plenum Press, Corp., New York, 1996).
- [13] P. Manca, "A relation between the binding energy and the band-gap energy in semiconductors of diamond or zinc-blende structure", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **20**, 268 – 73 (1961).
- [14] R. R. Reddy, S. Anjaneyulu y C. L. N. Sarma, "Relationship between energy-gap, refractive-index, bond-energy and the Szigeti charge in polyatomic binary compounds and semiconductors", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **54**, 635 – 7 (1993).
- [15] V. I. Emelyanov y P. K. Kashkarov, "Láser-induced defect formation in semiconductors", *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **55**, 161 – 6 (1992).
- [16] S. Witanachchi, H. Abou Mourad y P. Mukherjee, "Anomalous metal-to-insulator transition in FeSi films deposited on SiO₂/Si substrates", *Journal of Applied Physics* **99**, 073710.1 – 5 (2006).
- [17] S. Witanachchi, H. Abou Mourad, H. Srikanth y P. Mukherjee, "Anomalous conductivity and positive magnetoresistance in FeSi-SiO₂-Si structures in the vicinity of a resistive transition", *Applied Physics Letters* **90**, 052102.1 – 3 (2007).
- [18] J. Dai, L. Spinu, K.-Y. Wang, L. Malkinski y J. Tang, "Channel switching and magnetoresistance of a metal-SiO₂-Si structure", *Journal of Physics D: Applied Physics* **33**, L65 – 7 (2000).
- [19] J. K. Tang, J. B. Dai, K. Y. Wang, W. L. Zhou, N. Ruzyski y U. Diebold, "Current-controlled channel switching and magnetoresistance in an Fe₃C island film supported on a Si substrate", *Journal of Applied Physics* **91**, 8411 – 3 (2002).
- [20] S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", (John Wiley Sons, Inc., New York, 3^a Edición, 2007).
- [21] A. Goldbery Yu, "Handbook series on semiconductor parameters, vol. I", (World Scientific, Londres, 1996).
- [22] G. E. Zardas, Ch. I. Symeonides, P. C. Euthymiou, G. J. Papaioannou, P. H. Yannakopoulos, M. Vesely, "Electron irradiation induced defects in undoped and Te doped gallium phosphide", *Solid State Communications* **145**, 332 – 6 (2008).

ALEACIONES ALTAMENTE DESAJUSTADAS: $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$

8.1 INTRODUCCIÓN

Desde hace 2 décadas se estudia intensamente el efecto de la introducción de N en altas concentraciones en materiales III-V [1 – 3]. El principal efecto analizado es la reducción del bandgap en función de la concentración de N, encontrándose una disminución de incluso más de 100 meV por cada 1% de aumento en la concentración de N en la aleación $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ [1]. Debido a que las aleaciones del tipo III-N-V frecuentemente se desvían de la ley de Vegard, se ha intentado usar una regla de segundo orden conocida como “bandgap bowing” para explicar los resultados experimentales [4]. La aplicación de esta ley no ha tenido mucho éxito, por la dificultad para generalizar los resultados y a que las medidas experimentales se desvían de las predicciones teóricas.

Posteriormente surgió un modelo más preciso y que explicaba más propiedades de las aleaciones III-N-V aparte de la reducción del bandgap principal. El modelo “band anticrossing” (BAC) se basa en la interacción entre los estados localizados de las impurezas introducidas en la red del semiconductor, en este caso impurezas de N, y los estados deslocalizados de la banda de conducción de dicho semiconductor. Esta interacción induce un desdoblamiento de la banda de conducción en dos sub-bandas, $E_+(k)$ y $E_-(k)$, entre las cuales hay un nuevo bandgap [5], [6]. La posición de las nuevas bandas depende del bandgap del material original, de la impureza introducida y de la concentración de dicha impureza.

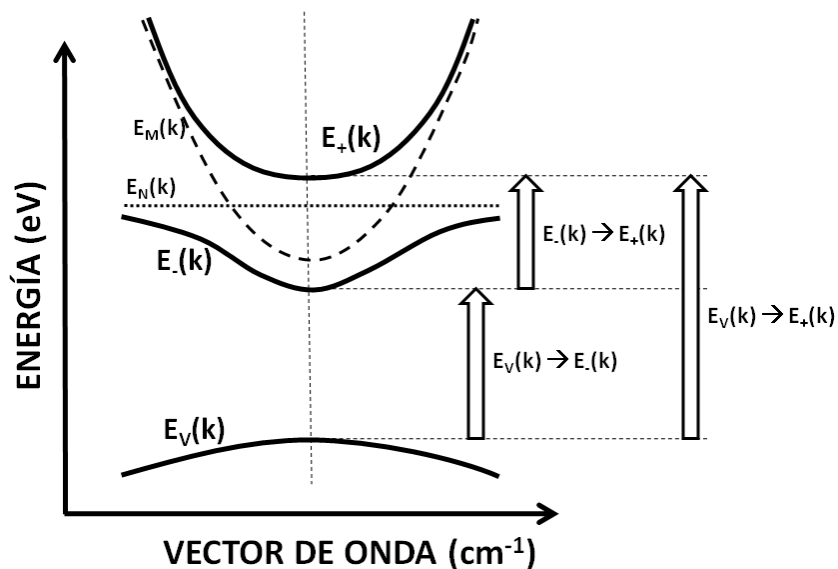


Figura 8.1 Representación de la estructura de bandas de una aleación altamente desajustada.

De esta forma, lo que se entendía como una reducción del bandgap del semiconductor original, no era más que la caracterización del bandgap inferior del nuevo material, que se iba reduciendo a medida que la concentración de N aumentaba. La estructura de bandas resultantes es similar a la estructura de bandas de un material de banda intermedia (ver figura 8.1), y de hecho ambos tipos de materiales comparten muchas propiedades [7], siendo la más importante de ellas, desde el punto de vista de los dispositivos fotovoltaicos, la absorción a energías por debajo del bandgap del semiconductor original [8].

Este nuevo modelo no solo engloba a los nitruros diluidos del grupo III-V, sino que las propiedades que predice son compartidas por una clase totalmente nueva de compuestos, que son conocidos como las aleaciones altamente desajustadas [9]. Estos compuestos se basan en la aleación de un semiconductor con un elemento en el cual una propiedad básica sea muy diferente en dicho elemento y en el semiconductor. El ejemplo clásico es la aleación de semiconductores del grupo III-V con N, cuya electronegatividad es muy alta [10]. Otros ejemplos representativos de materiales altamente desajustados son la aleación con O de semiconductores del grupo II-VI [11], aleaciones cuaternarias [12], la aleación $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ [13] o incluso aleaciones con elementos cuyo tamaño es muy diferente del ion al que sustituye [14].

Se han diseñado dispositivos fotovoltaicos tratando de obtener una mayor eficiencia mediante transiciones involucrando la banda $E_-(k)$, que es análoga a la banda intermedia [15]. No obstante, existen varias diferencias fundamentales entre los materiales altamente desajustados cuyas propiedades se predicen a partir del modelo BAC, y los materiales de banda intermedia basados en impurezas profundas. En los primeros, generalmente se considera que la sustitución de uno de los elementos de la aleación por otro elemento se hace en el rango del 0.1 – 5 % [16]. Aparte de la inherente dificultad tecnológica, cuando la concentración del nuevo elemento supera cierto límite, algunas de las aproximaciones hechas en el modelo BAC dejan de ser válidas [5].

Mientras que en un material de banda intermedia basado en impurezas profundas lo que se busca es que las funciones de onda de los electrones asociados a las diferentes impurezas lleguen a solaparse debido a la proximidad, este es precisamente el límite considerado para el modelo BAC. Si la concentración del nuevo elemento no es lo suficientemente alta, no habrá solapamiento de las funciones de onda de los electrones, y la interacción entre diferentes impurezas serán despreciable, simplificando notablemente el modelo. La segunda diferencia proviene de la definición de material de banda intermedia. La definición básica banda intermedia determina que necesariamente dicha banda debe estar semillena para poder permitir transiciones ópticas hacia y desde la banda intermedia y así aumentar la eficiencia. No obstante, en una aleación altamente desajustada la banda $E_-(k)$ puede resultar vacía, semillena, o

completamente llena, por lo que tan solo algunas de estas aleaciones pueden ser consideradas materiales de banda intermedia.

Las aleaciones altamente desajustadas pueden ser obtenidas mediante las técnicas usadas en esta tesis: implantación iónica y recocido PLM [16]. No obstante, las muestras analizadas han sido fabricadas usando otros tipos de procesos, que serán brevemente detallados en el apartado 8.3.

Debido a las inusuales propiedades físicas de las aleaciones altamente desajustadas, a su potencial tecnológico para dispositivos optoelectrónicos y a la falta de información respecto a los mecanismos de dispersión en $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ en la literatura actual, resulta de especial interés el modelado del comportamiento de la movilidad del $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. En el apartado 8.6 se desarrollará un modelo para la movilidad en $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ en función de la temperatura, la concentración de portadores y la concentración de N.

8.2 BAND ANTICROSSING EN $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$

Cuando se introduce N en la red del GaAs sustituyendo al As, la interacción que se produce entre el nivel de las impurezas de N y la banda de conducción, provoca un desdoblamiento de la banda de conducción en dos nuevas bandas. La relación de dispersión de estas nuevas bandas, $E_+(k)$ y $E_-(k)$, se puede determinar según la siguiente expresión [10]:

$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2} \left[(E_M(k) + E_N) \pm \sqrt{(E_M(k) - E_N)^2 + 4C_{NM}^2 x} \right] \quad (8.1)$$

Donde $E_M(k)$ es la relación de dispersión de la banda de conducción de la matriz original del GaAs, E_N es la posición del nivel energético del N, cuyo valor es aproximadamente 1.65 eV, C_{NM} es un factor de ajuste que viene determinado por la intensidad de la interacción entre el nivel del N y la banda de conducción original, y x es la concentración de N en tanto por ciento con respecto a la densidad atómica del GaAs. Todas las energías se refieren a la banda de valencia del GaAs. Experimentalmente se ha determinado que $C_{NM} = 2.7 \text{ eV}$ en $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$.

El potencial de la expresión 8.1 proviene del hecho de que es una expresión sencilla que describe con precisión la relación de dispersión de las nuevas bandas. Es fácil comprobar cómo a medida que la concentración de N aumenta, las bandas $E_+(k)$ y $E_-(k)$ se separan, acercándose $E_-(k)$ cada vez más a la banda de valencia. El esquema representado en la figura 8.1 puede verse desde el punto de vista de la teoría de la banda intermedia. La banda $E_-(k)$ es análoga a la banda intermedia, y la banda $E_+(k)$ lo es a la banda de conducción. Tras el

desdoblamiento de la banda de conducción existe un nuevo bandgap, entre $E_+(k)$ y $E_-(k)$, y dos posibles nuevas transiciones ópticas de interés. Tenemos por tanto una posible transición entre $E_V(k)$ y $E_-(k)$, otra entre $E_-(k)$ y $E_+(k)$, y otra entre $E_V(k)$ y $E_+(k)$.

Otra de las propiedades que este modelo es capaz de describir es la masa efectiva de las nuevas bandas. Usando la ecuación 8.1, se puede obtener una expresión analítica para la masa efectiva en $E_-(k)$ y $E_+(k)$ [17]:

$$\frac{1}{m_{\pm}^*(k)} = \frac{1}{2m_M^*(k)} \left[1 \pm \frac{(E_M(k) - E_N)}{\sqrt{(E_M(k) - E_N)^2 + 4C_{NM}^2 x}} \right] \quad (8.2)$$

Donde $m_M^*(k)$ es la masa efectiva de la banda de conducción original del GaAs. A la hora de utilizar el modelo BAC, puede ser necesario considerar un modelo no parabólico para la banda de conducción, pero por simplicidad, en este trabajo se ha usado un modelo parabólico que da como resultado una masa efectiva constante para el GaAs. En la figura 8.2 se representan las masas efectivas de las bandas $E_-(k)$ y $E_+(k)$ en función de la concentración de N en la red. Se observa que la masa efectiva en ambas bandas es mayor a la de la banda de conducción original del GaAs, y que en el caso de la banda $E_-(k)$ la masa efectiva aumenta con la concentración de nitrógeno, mientras que en la banda $E_+(k)$ la tendencia es la contraria.

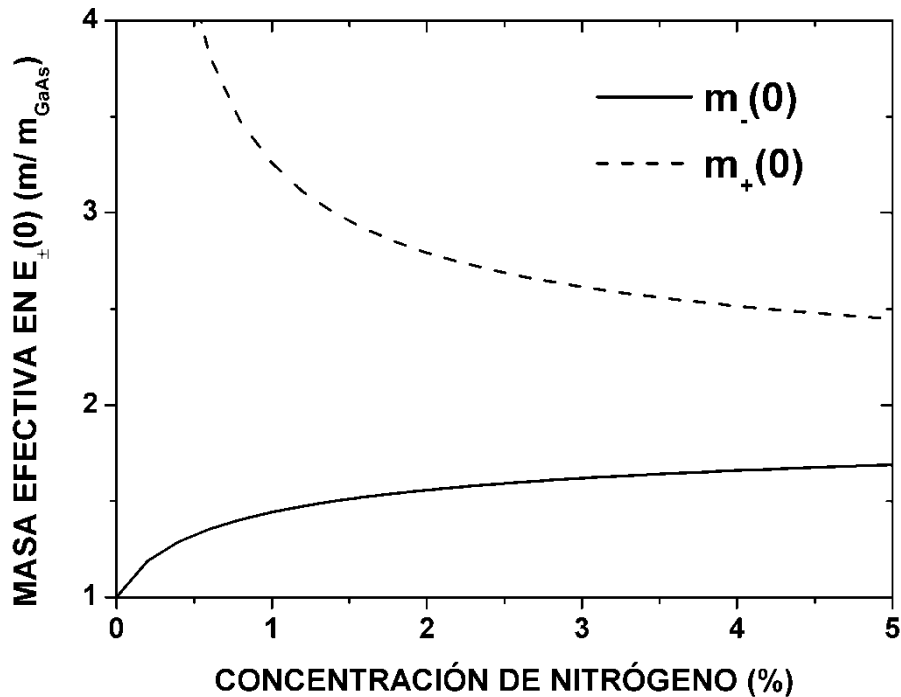


Figura 8.2 Masa efectiva de las bandas $E_+(k)$ y $E_-(k)$ en función de la concentración de N.

Por último, es interesante resaltar los resultados del estudio teórico hecho sobre la estructura de bandas de las aleaciones altamente desajustadas elaborado a partir del modelo de múltiples impurezas de Anderson [18]. Este estudio proporciona las relaciones de dispersión de las bandas $E_+(k)$ y $E_-(k)$ así como los efectos de ensanchamiento de dichas bandas. Se considera únicamente la interacción entre la banda de conducción de la matriz original del GaAs y el nivel localizado asociado a las impurezas de N. Como se ha explicado anteriormente, la concentración de impurezas es lo suficientemente baja como para que el tratamiento teórico se haga desde la base de que no ha habido desdoblamiento de niveles por el solapamiento de las funciones de onda de los electrones asociados a dichas impurezas. Por lo tanto, el estudio se reduce a la aplicación del modelo de una única impureza de Anderson [19].

El sistema se describe a partir de un término asociado a los estados deslocalizados de la banda de conducción del GaAs, otro término asociado a los estados localizados de las impurezas de N, y un tercer término que describe la hibridación entre los estados de la banda y los estados asociados a las impurezas. Los resultados reproducen el sencillo modelo BAC, reforzando su validez. Además, proporcionan información acerca del ensanchamiento de los niveles electrónicos, que se usará posteriormente en este capítulo para modelar la movilidad del $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ tipo n. Este ensanchamiento en los niveles electrónicos representa una incertidumbre en los niveles de energía de las relaciones de dispersión de las nuevas bandas, $E_+(k)$ y $E_-(k)$, de tal forma que si el ensanchamiento no se considera el modelo se reduce al modelo BAC (ecuación 8.1).

8.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Las muestras de GaAs y de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ analizadas en este capítulo fueron fabricadas usando el método de epitaxia en fase de vapor con precursores organometálicos, en este caso dimetilhidrazina, sobre sustrato semiaislantes de GaAs. Se crecieron muestras tanto tipo p como tipo n, dopadas respectivamente con Zn y Te, a 600 °C. Las capas crecidas tienen espesores aproximados de 0.5 μm , con aproximadamente un 1.6% de N. La composición de N en las láminas se estimó tras los procesos de fabricación mediante difracción de rayos X y fotoreflectancia. Posteriormente se confirmaron los resultados mediante la caracterización de la absorción.

La caracterización de la absorción óptica de las láminas fue obtenida en un espectrofotómetro Perkins-Elmer Lambda 950 UV/Vis/NIR en el rango 0.38 – 1.46 eV.

El estudio de las propiedades de transporte fue realizado mediante la caracterización de la resistividad y del efecto Hall en las muestras, usando para ello un criostato de fabricación

propia. Se realizaron medidas desde la temperatura del He líquido hasta la temperatura ambiente con la configuración de van der Pauw.

8.4 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

Uno de los aspectos más interesantes de las aleaciones altamente desajustadas son sus propiedades ópticas. La exótica estructura de bandas, similar a la de un material de banda intermedia, genera nuevas transiciones ópticas a energías por debajo del bandgap. Para realizar un estudio de dichas transiciones ópticas se realizaron medidas de absorción óptica. En la figura 8.3 se muestran los espectros de absorbancia de dichas muestras. Cada muestra se identifica por el tipo de material, el elemento dopante, la concentración de portadores medida a temperatura ambiente, y la concentración de nitrógeno estimada. La concentración de portadores fue medida por efecto Hall en la configuración de van der Pauw.

Lo primero que llama la atención en la figura 8.3 es la diferencia entre los espectros de las muestras de GaAs y los de las muestras de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. Los primeros tienen una fuerte absorción correspondiente al bandgap directo del GaAs, de aproximadamente 1.42 eV, mientras que los segundos añaden a esa absorción otra a una energía más baja. La nueva absorción se corresponde con la de la transición desde la banda de valencia a la banda $E_-(k)$, que para $x \sim 0.016$ se encuentra en aproximadamente 1.17 eV. La absorción a aproximadamente 1.4 eV en las muestras de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ proviene del sustrato de GaAs sobre el que están crecidas. La concentración de nitrógeno para cada muestra fue estimada de las mismas medidas de la absorbancia, a partir de la cual se extrajo el coeficiente de absorción para cada muestra. Estimando la energía de la transición óptica desde la banda de valencia a la banda $E_-(k)$, y aplicando la ecuación 8.1, se obtuvo un valor aproximado para x .

La absorción desde la banda de valencia a la banda $E_+(k)$, que para $x = 0.016$ estaría en torno a 1.89 eV, se ve oculta por la absorción del bandgap del sustrato de GaAs, que es mucho más intensa debido en gran parte a su mayor espesor, por lo que mediante este método no es posible observarla. La transición entre las bandas $E_-(k)$ y $E_+(k)$, que se situaría alrededor de 0.72 eV tampoco es visible por este método, aunque no está oculta por ninguna otra transición óptica. Una de las causas probables es que el coeficiente de absorción asociado a esa transición sea muy bajo. En el caso de la muestra de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ tipo p ver esa transición es extremadamente difícil, ya que la mayor parte de los portadores se encuentran en la banda de valencia, y la banda $E_-(k)$ estará prácticamente vacía.

Por otro lado, en las muestras de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ tipo n la población de la banda $E_-(k)$, como se verá en el siguiente apartado, no es excesivamente alta, por lo que la absorción de la transición a $E_+(k)$ tampoco sería importante. No obstante, podría haber resultado que las

oscilaciones de Fabri-Perot presentes en la medida, producidas por las interferencias entre la luz incidente y la luz reflejada en la intercara de la capa crecida con el sustrato, ocultaran la débil absorción entre $E_-(k)$ y $E_+(k)$.

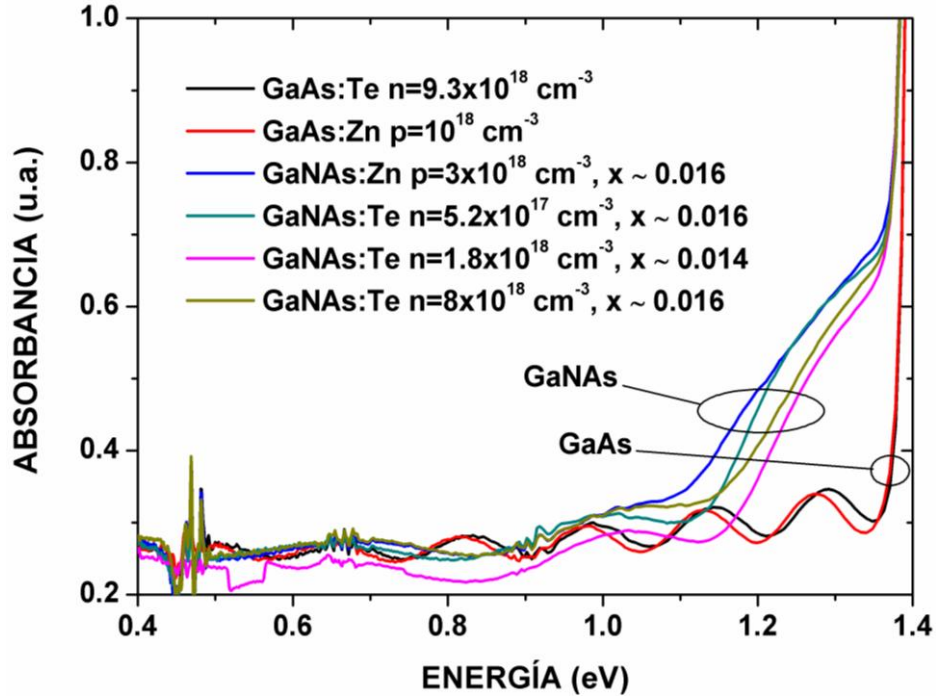


Figura 8.3 Espectros de absorbanza para diferentes muestras de GaAs y de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$.

8.5 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO CON LA TEMPERATURA

En este apartado se analizarán las propiedades de transporte eléctrico con el fin de obtener la información necesaria para posteriormente desarrollar un modelo para estimar la movilidad en la aleación $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. En la figura 8.4 se muestran los resultados de la caracterización de la concentración de portadores de las mismas muestras analizadas en el apartado anterior. Las muestras tipo n tienen una concentración prácticamente constante en todo el rango de medida, es decir, desde unos 7 K hasta temperatura ambiente. Este resultado podría significar que se ha producido una transición aislante-metal debido al alto dopado, y la conducción se realiza mayormente por una banda $E_-(k)$ semimetálica o semillena similar a una banda intermedia. A 0 K el nivel de Fermi está situado en la banda, $E_-(0)$, por lo que a muy baja temperatura ya existe conducción por dicha banda. En el caso de las muestras tipo p, donde la conducción se realiza por la banda de valencia, si parecen tener cierta activación térmica de los portadores con la temperatura. No obstante, dicha activación es débil, por lo que la concentración de portadores también es importante a temperaturas cercanas a 0 K.

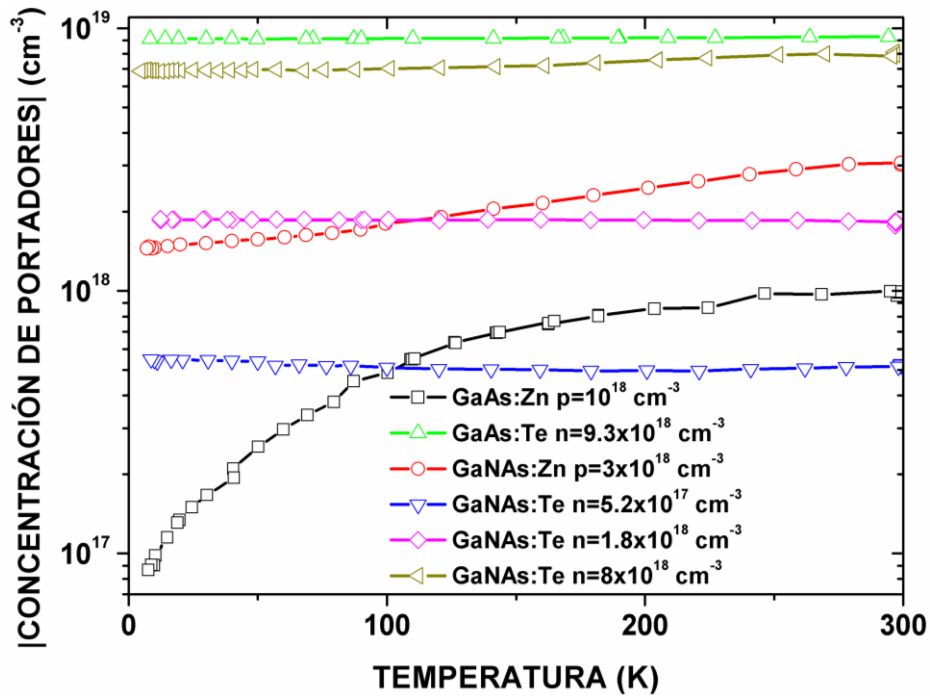


Figura 8.4 Valor absoluto de la concentración de portadores para diferentes muestras de GaAs y de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$.

En la figura 8.5 se muestran los resultados de la caracterización de la movilidad Hall en función de la temperatura para las mismas muestras de la figura 8.4. Las movilidades de las muestras de GaAs son en general mayores que las movilidades de las muestras de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, siendo la movilidad de la muestra de GaAs tipo n mucho mayor que la de GaAs tipo p. Existe una reducción de la movilidad de un orden de magnitud o más, en las muestras de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ tipo n con respecto a las de GaAs tipo n, incluso cuando la muestra de GaAs tiene una concentración mucho mayor que cualquiera de las de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. En las muestras tipo p la reducción es menor, siendo la movilidad del $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ tipo p alrededor de 4 veces menor a la del GaAs tipo p.

La reducción más evidente de la movilidad viene determinada por la dispersión que provocan los átomos de N en la red de GaAs. Este efecto se produce por igual en las muestras tipo p y tipo n, ya que la concentración de N es prácticamente la misma en todas las muestras, por lo que la reducción en la movilidad debería ser comparable. Sin embargo, en las muestras tipo n, la introducción de N en la red produce un incremento de la masa efectiva en las bandas $E_-(k)$ [17], lo cual reduce aun más la movilidad. En las muestras tipo p este efecto no se nota, ya que la banda de valencia queda prácticamente intacta, pues la concentración de N introducida no es excesivamente alta. Estos efectos sumados hacen que la reducción de la movilidad en las muestras tipo n sea mucho más acusada.

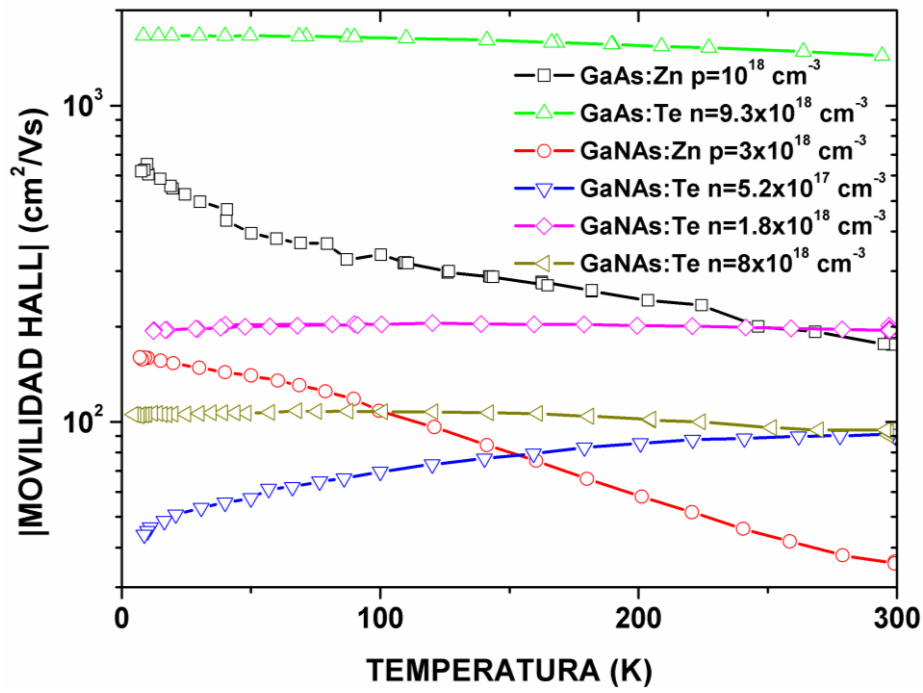


Figura 8.5 Valor absoluto de la movilidad Hall para diferentes muestras de GaAs y de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$.

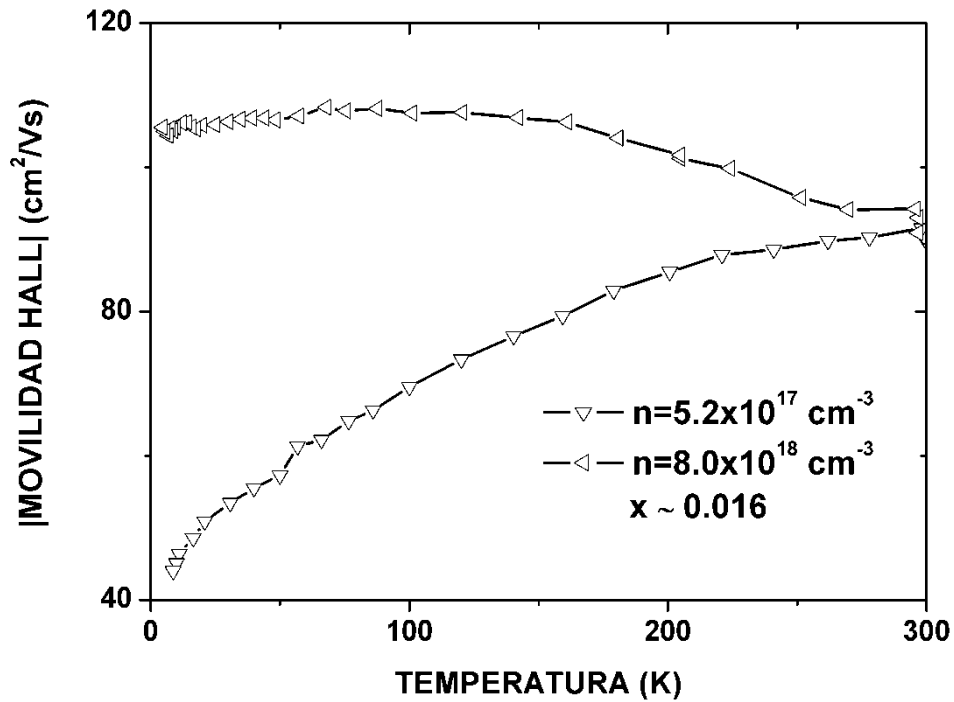


Figura 8.6 Valor absoluto de la movilidad Hall para dos muestras de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ con la misma concentración de N y diferente concentración de portadores.

Analizando con detalle la movilidad de las muestras de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ tipo n, se observan diferentes tendencias frente a la temperatura. La muestra con una concentración de $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ tiene una movilidad mayor, lo cual se puede explicar por la menor concentración de N, 1.4% frente a 1.6% de las otras dos muestras de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ tipo n. En la figura 8.6 se representan la movilidad Hall frente a la temperatura de las dos muestras de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ tipo n con $x \sim 0.016$.

Como se aprecia, el comportamiento de la movilidad con la temperatura es claramente diferente, aunque las movilidades a temperatura ambiente sean prácticamente las mismas. El diferente comportamiento con la temperatura debe estar determinado por la diferencia en la concentración de portadores en ambas muestras, lo cual podría indicar que existen varios mecanismos de dispersión que actúan de forma diferente según la concentración de portadores. Es interesante comentar que la muestra con mayor concentración de portadores tiene una movilidad mayor en todo el rango analizado, contrariamente a lo que hubiera podido predecir siguiendo un modelo tradicional para la dispersión.

8.6 MODELADO DE LA MOVILIDAD EN $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$

Recientemente se ha demostrado que la movilidad en la aleación $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ está limitada principalmente por dos mecanismos de dispersión: la dispersión por ensanchamiento de banda (DEB) y la dispersión por campo aleatorio (DCA) [5]. El primer mecanismo es una consecuencia directa de la interacción entre los estados localizados del N y la banda de conducción del GaAs, y puede determinarse a partir del modelo BAC. El segundo mecanismo de dispersión esta causado por la posición aleatoria de los átomos de N dentro de la red del GaAs. Dicha disposición aleatoria genera un campo que varía lentamente y que es fuente de dispersión [20]. El modelo que se va a desarrollar a continuación incluirá estos dos mecanismos para predecir la movilidad en $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ en función de la temperatura, la concentración de portadores y la concentración de N.

Estimaciones iniciales concluyen que los procesos de dispersión que tradicionalmente limitan la movilidad en GaAs, como por ejemplo la dispersión por la aleación [21], la dispersión por impurezas neutras [22], o la dispersión por potenciales de deformación [23], son despreciables en las muestras analizadas. Únicamente la dispersión por impurezas ionizadas debería ser considerada para concentraciones de portadores extremadamente altas ($n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) [24]. En el caso de las muestras analizadas, dado que la concentración de portadores esta en el rango $n < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, tampoco se tendrá en cuenta la dispersión por impurezas ionizadas. La regla de Matthiessen será usada para calcular el efecto combinado de los dos mecanismos de dispersión importantes: la DEB y la DCA.

8.6.1 DISPERSIÓN POR ENSANCHAMIENTO DE BANDA

La DEB depende de la magnitud de la hibridación de los estados en la banda $E_-(k)$, que podría limitar los tiempos de vida de los portadores. La movilidad resultante puede estimarse a partir del modelo BAC [5]:

$$\mu = \frac{e\tau(k_F)}{m_-(k_F)} \approx \frac{e\hbar}{m_-(k_F)\Gamma_-(k_F)} \quad (8.3)$$

Donde e es la carga del electrón, \hbar es la constante de Planck reducida, $m_-(k)$ es la masa efectiva en la banda $E_-(k)$ (ecuación 8.2) y $\Gamma_-(k)$ es la parte imaginaria de la relación de dispersión para la estructura de bandas tras el desdoblamiento, obtenida usando el modelo de una única impurezas da Anderson [19]. k_F es el vector de onda que determina la superficie de Fermi en función de la concentración de portadores, y se calcula con la siguiente expresión:

$$k_F = (3n\pi^2)^{1/3} \quad (8.4)$$

$\Gamma_-(k)$ está determinada por la hibridación de los estados en $E_-(k)$ y define la incertidumbre en la energía de la relación de dispersión. Esta incertidumbre es el origen de la DEB, y se define como:

$$\Gamma_-(k) = \Gamma_L \frac{[E_-(k) - E_M(k)]}{[E_-(k) - E_M(k)] + [E_-(k) - E_N]} \quad (8.5)$$

$E_-(k)$ es la relación de dispersión para la banda $E_-(k)$ tras el desdoblamiento, según el modelo BAC, $E_M(k)$ es la relación de dispersión de la banda de conducción original del GaAs, E_N es el nivel de energía del N en GaAs referido a la banda de valencia, y Γ_L es el ensanchamiento del nivel del N en el modelo de una única impureza de Anderson. Γ_L depende de la densidad efectiva de estados de la banda de conducción del GaAs, de la intensidad de la interacción entre el nivel del N y la banda de conducción original (C_{NM}), y de un factor de ajuste β que en $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ recibe un valor aproximado de 0.22 [9].

Para realizar una estimación del valor de la movilidad en las muestras caracterizadas, se asumió un modelo parabólico para la banda de conducción del GaAs, eligiendo para el mínimo de la banda, $E_M(0)$, el modelo empírico de Varshni, y un comportamiento lineal con la temperatura para la masa efectiva en dicha banda [25]. Se usó el valor de $C_{NM} = 2.7$ eV para $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ y el mejor ajuste se consiguió con $\beta = 0.3$, un valor muy cercano al estimado para $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$.

8.6.2 DISPERSIÓN POR CAMPO ALEATORIO

Para modelar la DCA se asume la formación de un campo que varía lentamente en el espacio. En función del signo del nivel de Fermi referido a la banda $E_-(k)$, la movilidad se estima de forma diferente [20]:

$$\mu = \frac{3\pi}{8} e \sqrt{\frac{E_F}{2m_-(k_F)\Psi_2}}, \quad E_F > 0, \quad E_F > kT \quad (8.6)$$

$$\mu = e \sqrt{\frac{\pi kT}{2m_-(k_F)\Psi_2}}, \quad E_F < 0, \quad |E_F| > kT \quad (8.7)$$

Donde E_F es el nivel de Fermi, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, y Ψ_2 es la media del cuadrado del gradiente de las fluctuaciones del potencial de un electron inmerso en el campo aleatorio [20]. El nivel de Fermi es calculado a partir de la estadística de Fermi-Dirac:

$$n(E_F) = \int \frac{\rho(E)dE}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]} \quad (8.8)$$

Donde $\rho(E)$ es la densidad de estados de la estructura de bandas tras el desdoblamiento. Para calcular $\rho(E)$ se ha usado el modelo descrito en la referencia [9], donde para energías alejadas del nivel del N, que se encuentra a 1.65 eV de la banda de valencia, la integración converge rápidamente en un rango pequeño de energías. Para el cálculo del nivel de Fermi se ha considerado que la concentración de portadores es constante en todo el rango, lo cual es razonable a la vista de los resultados expuestos en la figura 8.4.

Para estimar el valor de Ψ_2 , se puede asumir que la distribución aleatoria de las impurezas de N en la red de GaAs es gaussiana. Si se define un volumen cúbico de lado d dentro de la red, donde el promedio de átomos de N es x (en las muestras analizadas $x = 1.6\%$ en relación a la densidad atómica del GaAs), se puede calcular la desviación típica de esa variable como la raíz cuadrada del promedio, obteniendo los valores límite $x \pm \sigma_x$, donde $\sigma_x = \sqrt{x}$ es la desviación típica de la distribución espacial de N dentro del volumen definido. Usando estos valores límite en el modelo BAC (ecuación 8.1), se pueden calcular los valores límite para la relación de dispersión. Esos valores límite responderían a la variación aleatoria de la energía de la relación de dispersión dependiendo de la concentración de N en cada punto del espacio. Relacionando esta variación con el valor del lado del cubo definido, elevando al cuadrado, y multiplicando por un factor constante de ajuste, se obtendría una estimación para Ψ_2 . Los resultados de este modelo predicen una variación de Ψ_2 en el rango $10^4 \leq \Psi_2^{1/2} \leq 10^5$ eV/cm, lo cual es razonable para un campo lentamente variable [26].

8.6.3 RESULTADOS DEL MODELO

En la figura 8.7 se vuelve a representar la caracterización de la movilidad de las muestras estudiadas, pero esta vez incluyendo la estimación para las muestras 4 y 5 según el modelo desarrollado en el apartado anterior. Se ha usado la ecuación 8.3 para estimar la DEB, las ecuaciones 8.6 y 8.7 para estimar la DCA y la regla de Mathiessen para estimar el efecto

combinado de ambas dispersiones. Como puede observarse el modelo reproduce tanto la magnitud de la movilidad como la tendencia con la temperatura. La única diferencia entre la muestra 4 y la muestra 5 es la concentración de portadores, y eso requiere el uso de la ecuación 8.6 para la muestra 5, en la que el nivel de Fermi es negativo, y la ecuación 8.7 para la muestra 4, en la que el nivel de Fermi es positivo.

La DEB parece dominar cuando la concentración de portadores es alta, es decir, cuando el nivel de Fermi esta mucho más cercano al nivel del N (ver figura 8.8), mientras que la DCA juega un papel más importante cuando la concentración de portadores es baja y a bajas temperaturas, es decir, cuando las fluctuaciones del potencial de los portadores son comparables o mayores que la energía media de un electrón. En la referencia [27] el comportamiento de la movilidad de la aleación $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ con la temperatura se modela, pero dicho modelo no se ajusta a las diferentes tendencias con la temperatura presentada en la figura 8.6.

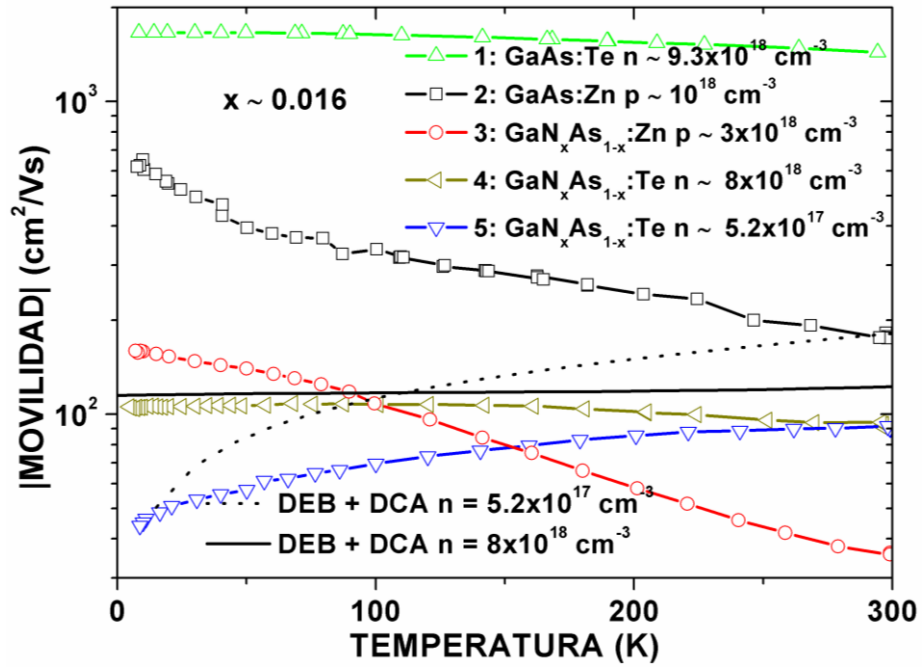


Figura 8.7 Valor absoluto de la movilidad Hall para diferentes muestras de GaAs y de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. Se incluyen los resultados del modelo para las muestras de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ tipo n.

La estimación del modelo para la variación de la movilidad con la concentración de portadores se presenta en la figura 8.8. En dicha figura se muestran los cálculos hechos para diferentes concentraciones de N, a temperatura ambiente. La tendencia es diferente a la de Shan *et al.* [5], pero es consistente con los resultados experimentales extraídos de la literatura [28 – 30] y con las medidas hechas en esta tesis. La saturación de la movilidad para bajas concentraciones de portadores coincide con el modelo desarrollado en la referencia [28], pero en ese caso la movilidad para bajas concentraciones se satura a alrededor de un orden de magnitud mayor que en el modelo desarrollado en esta tesis. Por otro lado, el modelo desarrollado por S.

Fahy *et al.* [31] proporciona para una concentración de N de un 2%, valores de la movilidad mayores que los predichos por el modelo desarrollado en esta tesis para una concentración de N de 1.4%, los cuales están más cercanos a los valores obtenidos experimentalmente, que se exponen en la misma figura para su comparación.

La variación del nivel de Fermi con la concentración de portadores, referido a la banda $E_-(k)$, para una concentración de N de 1.6%, a temperatura ambiente, está también representada en la figura 8.8. Dado que las ecuaciones 8.6 y 8.7 son solo válidas en el rango $|E_F| > kT$, estrictamente hablando, a temperatura ambiente, el modelo desarrollado podría no ser correcto en el rango $2 \times 10^{18} < n < 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

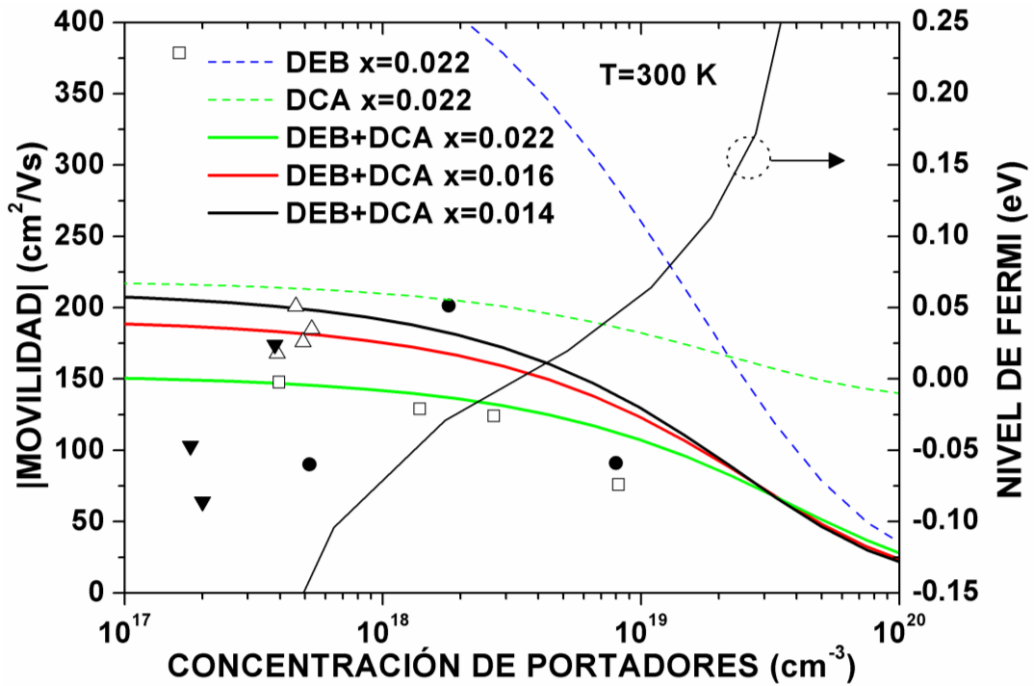


Figura 8.8 Estimación del modelo para la movilidad en función de la concentración de portadores para diferentes concentraciones de N a 300 K. Nivel de Fermi referenciado a $E_-(k)$ en función de la concentración de portadores a 300 K. Resultados experimentales de otras referencias: (□) Ref. [28], (▼) Ref. [29], (△) Ref. [30] y (●) medidas en esta tesis.

Por último, en la figura 8.9 se muestran los resultados del modelo para la dependencia de la movilidad con la concentración de N, combinando la DEB y la DCA. Los resultados experimentales encontrados en la literatura tienen un valor inferior o muy cercano a la predicción, confirmando la validez del modelo. Los resultados de los modelos desarrollados en las referencias [28] y [32] se muestran también en la figura 8.9. Aunque los valores calculados para la movilidad en los diferentes modelos difieren significativamente, todos los resultados reproducen una movilidad con una dependencia más débil con la concentración de N a altas concentraciones. Comportamientos similares se han obtenido en las referencias [27] y [33].

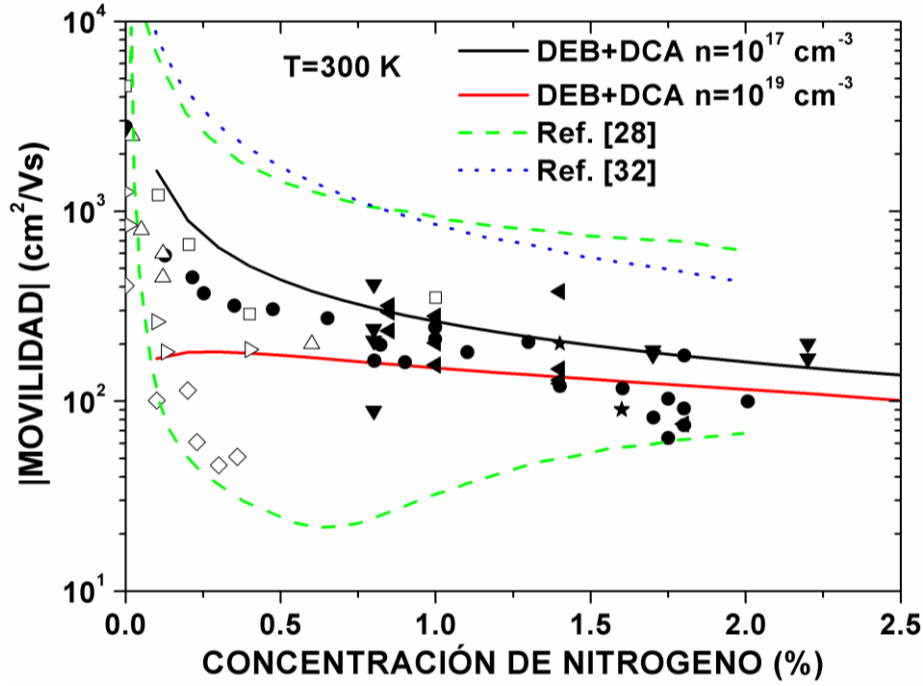


Figura 8.9 Estimación del modelo para la movilidad en función de la concentración de N para diferentes concentraciones de portadores a 300 K. Resultados experimentales de otras referencias: (◀) Ref. [28], (●) Ref. [29], (▼) Ref. [30], (□) Ref. [33], (△) Ref. [34], (▷) Ref. [35], (◇) Ref. [36] y (★) medidas en esta tesis.

8.7 CONCLUSIONES

- Se ha comprobado mediante la caracterización de la absorción óptica que en el $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ existe absorción por debajo del bandgap del GaAs. Esto, unido a los resultados de las medidas de las propiedades de transporte eléctrico, en concreto la caracterización de la concentración de portadores en el rango 7 – 300 K, sugiere la existencia de una banda de estados permitidos en torno a 1.17 eV para una concentración de N de 1.6%, la cual tiene un carácter semimetálico. Estas propiedades encuadran al $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ dentro de los materiales de banda intermedia.
- Se ha desarrollado un modelo para estimar la movilidad en la aleación $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, en función de la temperatura, la concentración de portadores y la concentración de N. El modelo se basa en dos mecanismos de dispersión diferentes: la dispersión por ensanchamiento de banda y la dispersión por campo aleatorio. El primero domina a altas concentraciones de electrones mientras que el segundo es más importante a bajas concentraciones de electrones, a bajas temperaturas y a altas concentraciones de N.
- La comparación de las medidas experimentales realizadas en esta tesis y obtenidas en la literatura indica que el modelo es consistente y que sus resultados predicen razonablemente bien las medidas experimentales.

REFERENCIAS

- [1] M. Weyers, M. Sato y H. Ando, “Red shift of photoluminescence and absorption in dilute GaAsN alloy layers”, *Japanese Journal of Applied Physics* **31**, L853 – 5 (1992).
- [2] W. G. Bi y C. W. Tu, “N incorporation in InP and band gap bowing of $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ ”, *Journal of Applied Physics* **80**, 1934 – 6 (1996).
- [3] S. Sakai, Y. Ueta y Y. Terauchi, “Band gap energy and band lineup of III-V alloy semiconductors incorporating nitrogen and boron”, *Japanese Journal of Applied Physics* **32**, 4413 – 7 (1993).
- [4] S.-H. Wei y A. Zunger, “Giant and composition-dependent optical bowing coefficient in GaAsN alloys”, *Physical Review Letters* **76**, 664 – 7 (1996).
- [5] W. Shan, K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, J. W. Ager III y E. E. Haller, “Band anticrossing in dilute nitrides”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, S3355 – 72 (2004).
- [6] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson y S. R. Kurtz, “Band anticrossing in GaInNAs alloys”, *Physical Review Letters* **82**, 1221 – 4 (1999).
- [7] E. Cánovas, A. Martí, A. Luque y W. Walukiewicz, “Optimum nitride concentration in multiband III-N-V alloys for high efficiency ideal solar cells”, *Applied Physics Letters* **93**, 174109.1 – 3 (2008).
- [8] P. Perlin, P. Wisniewski, C. Skierbiszewski, T. Suski, E. Kaminska, S. G. Subramanya, E. R. Weber, D. E. Mars y W. Walukiewicz, “Interband optical absorption in free standing layer of $\text{Ga}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{As}_{0.99}\text{N}_{0.01}$ ”, *Applied Physics Letters* **76**, 1279 – 81 (2000).
- [9] J. Wu, W. Shan y W. Walukiewicz, “Band anticrossing in highly mismatched III-V semiconductor alloy”, *Semiconductor Science and Technology* **17**, 860 – 9 (2002).
- [10] W. Shan, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, S. R. Kurtz, H. P. Xin y C. W. Tu, “Band anticrossing in III-N-V alloys”, *Physica Status Solidi b* **223**, 75 – 85 (2001).
- [11] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, K. M. Yu, J. Wu, E. E. Haller, Y. Nabetani, T. Mukawa, Y. Ito y T. Matsumoto, “Effect of oxygen on the electronic band structure in $\text{ZnO}_x\text{Se}_{1-x}$ alloys”, *Applied Physics Letters* **83**, 299 – 301 (2003).
- [12] K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, W. Shan, M. A. Scarpulla, O. D. Dubon, J. W. Beeman y P. Becla, “Diluted ZnMnTe oxide: a multi-band semiconductor for high efficiency solar cells”, *Physica Status Solidi b* **241**, 660 – 3 (2004).
- [13] K. Alberi, J. Blacksberg, L. D. Bell, S. Nikzad, K. M. Yu, O. D. Dubon y W. Walukiewicz, “Band anticrossing in highly mismatched $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ semiconducting alloy”, *Physical Review B* **77**, 073202.1 – 4 (2008).
- [14] K. Alberi, J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, O. D. Dubon, S. P. Watkins, C. X. Wang, X. Liu, Y.-J. Cho y J. Furdyna, “Valence-band anticrossing in mismatched III-V semiconductor alloy”, *Physical Review B* **75**, 045203.1 – 6 (2007).
- [15] W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. Wu, J. W. Ager III, W. Shan, M. A. Scarpulla, O. D. Dubon y P. Becla, “Highly mismatched alloys for intermediate band solar cells”, *Proceedings of the Materials Research Society Symposium* **865**, F5.7.1 – 6 (2005).
- [16] K. M. Yu, W. Walukiewicz, M. A. Scarpulla, O. D. Dubon, J. Wu, J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, J. W. Beeman, M. R. Pillai y M. J. Aziz, “Synthesis of $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ thin films by pulsed laser melting and rapid thermal annealing of N^+ -implanted GaAs”, *Journal of Applied Physics* **94**, 1043 – 9 (2003).
- [17] C. Skierbiszewski, P. Perlin, P. Wisniewski, W. Knap, T. Suski, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz y J. M. Olson, “Large, nitrogen-induced increase of the electron effective mass in $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ ”, *Applied Physics Letters* **76**, 2409 – 11 (2000).

- [18] J. Wu, W. Walukiewicz y E. E. Haller, “Band structure of highly mismatched semiconductor alloys: Coherent potential approximation”, *Physical Review B* **65**, 233210.1 – 4 (2002).
- [19] P. W. Anderson, “Localized magnetic states in metals”, *Physical Review* **124**, 41 – 53 (1961).
- [20] P. G. Zhumatii, “Intraband conductivity and thermopower of semiconductors with slowly varying Gaussian random field”, *Physica Status Solidi (b)* **75**, 61 – 72 (1976).
- [21] L. Makowski y M. Glicksman, “Disorder scattering in solid solutions of III-V semiconducting compounds”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **34**, 487 – 92 (1973).
- [22] C. Erginsoy, “Neutral impurity scattering in semiconductors”, *Physical Review* **79**, 1013 – 4 (1950).
- [23] J. Bardeen y W. Shockley, “Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals”, *Physical Review* **80**, 72 – 80 (1950).
- [24] E. Conwell y V. F. Weisskopf, “Theory of impurity scattering in semiconductors”, *Physical Review* **77**, 388 – 90 (1950).
- [25] J. S. Blakemore, “Semiconducting and other major properties of gallium arsenide”, *Journal of Applied Physics* **53**, R123 – 81 (1982).
- [26] V. L. Bonch-Bruевич, “Interband optical transitions in disordered semiconductors”, *Physica Status Solidi* **42**, 35 – 42 (1970).
- [27] M. P. Vaughan y B. K. Ridley, “Solution of the Boltzmann equation for calculating the Hall mobility in bulk $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ”, *Physical Review B* **72**, 075211.1 – 6 (2005).
- [28] M. P. Vaughan y B. K. Ridley, “Electron-nitrogen scattering in dilute nitrides”, *Physical Review B* **75**, 195205.1 – 8 (2007).
- [29] M. Reason, Y. Jin, H. A. McHay, N. Mangan, D. Mao, R. S. Goldman, X. Bai y C. Kurdak, “Influence of N on the electronic properties of GaNAs alloy films and heterostructures”, *Journal of Applied Physics* **102**, 103710.1 – 8 (2007).
- [30] F. Ishikawa, G. Mussler, K.-J. Friedland, H. Kostial, K. Hagenstein, L. Däweritz y K. H. Ploog, “Impact of N-induced potential fluctuations on the electron transport in $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$ ”, *Applied Physics Letters* **87**, 262112.1 – 3 (2005).
- [31] S. Fahy, A. Lindsay, H. Ouerdane y E. P. O’Reilly, “Alloy scattering of n-type carriers in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ”, *Physical Review B* **74**, 035203.1 – 13 (2006).
- [32] S. Fahy y E. P. O’Reilly, “Intrinsic limits on electron mobility in dilute nitride semiconductors”, *Applied Physics Letters* **83**, 3731 – 3 (2003).
- [33] A. Patané, G. Allison, L. Eaves, N. V. Kozlova, Q. D. Zhuang, A. Krier, M. Hopkinson y G. Hill, “Electron coherence length and mobility in highly mismatched III-N-V alloys”, *Applied Physics Letters* **93**, 252106.1 – 3 (2008).
- [34] R. Mouillet, L.-A. de Vaultier, E. Deleporte, Y. Guldner, L. Travers y J.-C. Harmand, “Role of nitrogen in the mobility drop of electrons in modulation-doped $\text{GaAsN}/\text{AlGaAs}$ heterostructures”, *Solid State Communications* **126**, 333 – 7 (2003).
- [35] D. L. Young, J. F. Geisz y T. J. Coutts, “Nitrogen-induced decrease of the electron effective mass in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ thin films measured by thermomagnetic transport phenomena”, *Applied Physics Letters* **82**, 1236 – 8 (2003).
- [36] J. Ibáñez, R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, L. Artús, A. Patané, D. Fowler, L. Eaves, K. Uesugi y I. Suemune, “Electron effective mass and mobility in heavily doped n-GaAsN probed by Raman scattering”, *Journal of Applied Physics* **103**, 103528.1 – 5 (2008).

CONCLUSIONES FINALES Y TRABAJOS FUTUROS

9.1 CONCLUSIONES FINALES

1. Parte I: Silicio

- La caracterización eléctrica ha sido explicada correctamente bajo la hipótesis de la formación de una banda intermedia entre las bandas de conducción y de valencia del Si.
- La concentración de Ti implantada ha superado el límite de solubilidad sólida del Ti en Si y el límite teórico de Mott dando como resultado muestras sobresaturadas con una estructura cristalina con calidad comparable a la de un sustrato virgen. El Ti queda en su mayor parte en posición intersticial.
- La aparición del fenómeno de desacoplo entre la capa implantada y el sustrato se ha explicado en base al comportamiento de una unión formada entre un material con banda intermedia y un sustrato tipo n.
- La banda intermedia tiene conducción por huecos y una concentración de portadores en el mismo orden que la concentración de Ti en la red. La movilidad de dichos portadores es muy baja.
- Se ha desarrollado un modelo en el entorno ATLAS que simula la resistencia de hoja y el fenómeno de desacoplo. Los valores de los parámetros de dicho modelo responden a magnitudes medidas experimentales. El único parámetro ajustado es la distancia entre la banda intermedia y la banda de conducción.
- Se ha desarrollado un modelo analítico para estimar los parámetros de transporte eléctrico, así como la relación de tensiones en la configuración de van der Pauw y la función de desacoplo. Los valores de los parámetros del modelo analítico responden a magnitudes medidas experimentales exceptuando la distancia entre la banda intermedia y la banda de conducción y un factor de ajuste de la función de desacoplo y que viene determinado por las propiedades de la unión.
- La estructura analizada es inestable a temperaturas relativamente bajas.

2. Parte II: GaP y GaNAs

- El proceso de recocido PLM no es efectivo en GaP bajo condiciones normales, y produce una capa superficial policristalina y defectuosa.

- Se ha desarrollado un modelo para predecir la movilidad del $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ en función de la temperatura, la concentración de portadores y la concentración de N. Dicho modelo se basa en el modelo band-anticrossing y en la dispersión producida por la localización aleatoria del N, y predice razonablemente bien las movilidades medidas experimentalmente y halladas en la literatura.

9.2 TRABAJOS FUTUROS

Existen muchas posibilidades para continuar la investigación en materiales de banda intermedia basados en centros profundos a partir de los progresos realizados en esta tesis. A continuación se enumerarán las más interesantes:

- En primer lugar habría que progresar en el perfeccionamiento del modelo usado para analizar las propiedades de transporte de un material con banda intermedia estudiado en los capítulos 4 y 5. El modelo actual es bueno a temperaturas relativamente altas, pero a temperaturas por debajo de los 100 K es necesario un estudio más en profundidad. Actualmente ya se está avanzando en este aspecto.
- Hasta ahora se han analizado diferentes muestras obtenidas sobre un sustrato tipo n de 300 μm , por lo que en ningún momento se pudo caracterizar el material con banda intermedia por separado, teniendo siempre que tener en cuenta el factor de desacoplo y las propiedades del sustrato. Aunque experimentalmente es más sencillo caracterizar en conjunto la capa implantada y el sustrato, el análisis posterior es más complejo. Analizar por separado las propiedades eléctricas de un material de banda intermedia permitiría perfeccionar el modelo desarrollado en esta tesis. Un posible trabajo podría ser obtener un material de banda intermedia basado en Si implantado con Ti sobre un sustrato aislante que no influyera en la caracterización eléctrica. Se han realizado implantaciones de Ti sobre muestras SOI (Silicon On Insulator) y posteriormente se han realizado recocidos PLM. En estas muestras, el espesor del sustrato se reduce a unas 5 μm , con lo que su influencia en los parámetros de transporte equivalente es mucho menor.
- En una célula solar de banda intermedia, el material de banda intermedia debe estar situado entre un semiconductor tipo n y otro tipo p, teniendo por tanto dos uniones diferentes. En esta tesis se han analizado las propiedades de transporte de un material con banda intermedia sobre un sustrato tipo n en configuración de van der Pauw. Realizar el mismo análisis sobre un sustrato tipo p podría proporcionar información del comportamiento de la unión restante, una información que será fundamental para modelar la célula solar al

completo. Ya se dispone de muestras de silicio tipo p implantadas superficialmente con Ti y recocidas con láser pulsado que próximamente serán analizadas.

- En este trabajo se han realizado medidas transversales IV para caracterizar las propiedades de la unión entre el material con banda intermedia y el sustrato tipo n. No obstante, y debido a la extensión del análisis de las medidas eléctricas en configuración de van der Pauw las conclusiones obtenidas sobre dichas medidas transversales han sido pocas. Un trabajo muy interesante podría ser el análisis exhaustivo de las uniones de un material con banda intermedia sobre sustratos tipo p y tipo n, con diferentes grados de dopado tanto en el material de banda intermedia como en el sustrato. De esta forma se tendrían caracterizadas las uniones por separado y se podría pasar a caracterizar el dispositivo completo sobre una base de conocimiento importante. Las muestras necesarias para realizar este análisis ya están disponibles y próximamente se procederá a su caracterización.
- También de especial interés podría ser la caracterización mediante la técnica de magnetorresistencia de muestras de Si implantadas con Ti en altas dosis y recocidas con láser pulsado. Ésta técnica podría dar información adicional acerca de los parámetros de transporte del material de banda intermedia. Los resultados podrían ser muy interesantes en el rango de temperaturas de la transición producida cuando se desacopla el sustrato. Para poder realizar esta caracterización se necesitan ligeras modificaciones en la estación de caracterización eléctrica y la adquisición de algún equipo adicional que ya se está gestionando.
- Evidentemente la caracterización óptica es fundamental para analizar un material con aplicación en tecnología fotovoltaica. Una de las técnicas más usadas para caracterizar los materiales de banda intermedia es la fotoreflectancia. Desgraciadamente esta técnica no está especialmente orientada a materiales con un bandgap indirecto como el Si. Habría que analizar si alguna de las transiciones que involucran a la banda intermedia es directa. No obstante, hasta ahora las muestras resultantes se componían de una lámina muy delgada (decenas de nanómetros) sobre un sustrato relativamente grueso. En estas condiciones la caracterización óptica de la banda intermedia podría venir ocultada por los efectos del sustrato, por lo que no se han obtenido resultados determinantes. La última serie de muestras obtenidas tiene una lámina de Si implantado con Ti con alta dosis y recocida con láser pulsado de un espesor de varias centenas de nanómetros, por lo que las condiciones experimentales han mejorado. Actualmente se están analizando los resultados de distintas caracterizaciones ópticas sobre estas nuevas muestras.
- De los resultados obtenidos del estudio de la estabilidad térmica del Si implantado con Ti en altas dosis y recocido PLM se concluye que el fenómeno de desacoplo desaparece en procesos térmicos a temperaturas relativamente bajas y en tiempos relativamente cortos. El Si sobresaturado con Ti intersticial parece ser inestable. Una alta inestabilidad térmica no es

una propiedad interesante para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, por lo que es necesario ahondar más en esta cuestión y analizar posibles soluciones. Debido a que presumiblemente es el Ti en posiciones intersticiales el que forma la banda intermedia, la desaparición del fenómeno de desacoplo podría significar que las impurezas de Ti están cambiando su posición. Una de las posibilidades es que la sobresaturación de la red induzca tensión en la misma, y que al subir la temperatura la red se relaje “empujando” las impurezas de Ti a posiciones diferentes y no interesantes para la formación de una banda intermedia. Para solucionar este problema y aumentar la estabilidad térmica se podría realizar una coimplantación. Dado que el átomo de Ti es más grande que el de Si, se requeriría un elemento más pequeño que el Si para compensar así la tensión en la red. Un posible elemento podría ser el C, ya que es mucho más pequeño que el Si, y se sabe que en pequeñas concentraciones el C es eléctricamente inactivo en Si. Se han fabricado muestras de Si coimplantadas con Ti y C y recocidas con láser pulsado para caracterizar la estabilidad térmica y verificar la viabilidad de la solución propuesta.

- El paso final de la investigación es el diseño, fabricación y caracterización de un prototipo de célula solar de banda intermedia basada en el material estudiado, es decir, Si implantado con Ti. Debido a la inestabilidad resultante de la sobresaturación de la red de Si con Ti, los prototipos que requieran procesos de fabricación en los que la temperatura se incremente por encima de unos 200 °C o 300 °C durante más de 5 minutos no son recomendables. Por ello es de especial dificultad el diseño del prototipo. No obstante se han propuesto varias posibilidades y se han fabricado varios prototipos que ya se están caracterizando. De este trabajo ha resultado una patente.
- Debido a los interesantes resultados obtenidos en este trabajo, se hace inevitable investigar que otras impurezas podrían dar lugar a un material de banda intermedia en Si. Revisando la literatura existente, es probable que existan otros metales de transición que den lugar a resultados similares a los obtenidos con el Ti. En estos momentos se está pensando en realizar implantaciones de V en Si en altas dosis para posteriormente recocer las muestras con láser pulsado y caracterizar las muestras resultantes.
- Por último, hay que comentar que el proceso de implantación iónica y el recocido PLM han probado ser dos herramientas muy interesantes para su aplicación al estudio de los materiales de banda intermedia. En el capítulo 7 se describieron los resultados obtenidos usando estas técnicas en GaP. Además de progresar en esa línea, sería interesante aplicar el conocimiento obtenido a otro tipo de sustratos. Actualmente se están realizando implantaciones y recocidos sobre GaAs.
- En cuanto al GaP, el objetivo buscado es conseguir recrystalizar adecuadamente la capa superficial del GaP virgen, para posteriormente realizar las implantaciones con centros profundos, como por ejemplo el Ti, y tras realizar los recocidos, estudiar la formación de

una banda intermedia en GaP. Se hace indispensable variar los parámetros del recocido tales como densidad de energía, duración del pulso, tipo de láser o incluso la presión en la cámara de recocido, ya que se ha comprobado que en función de la energía de recocido la calidad de la estructura cristalina varía. Por otro lado, dado que la capa superficial, aunque policristalina, recrece en una dirección preferente, sería interesante también variar el plano cristalográfico del sustrato de referencia. En estos momentos ya se dispone de muestras de GaP recocidas con diferentes variaciones en los parámetros del proceso y se están comenzando a analizar.

LISTA DE PUBLICACIONES

1. M. Toledano-Luque, E. San Andres, **J. Olea**, A. del Prado, I. Martil, W. Bohne, J. Röhrich y E. Strub, **“Hafnium oxide thin films deposited by high pressure reactive sputtering in atmosphere formed with different Ar/O₂ ratios”**, Material Science in Semiconductor Processing 9, 1020-24 (2006). Parámetro de impacto: 1.038.
2. **J. Olea**, M. Toledano-Luque, D. Pastor, G. Gonzalez-Diaz, y I. Martil, **“Titanium doped silicon layers with very high concentration”**, Journal of Applied Physics 104, 016105.1-3 (2008). Parámetro de impacto: 2.201.
3. E. Antolín, A. Martí, **J. Olea**, D. Pastor, G. González-Díaz, I. Mártil y A. Luque, **“Lifetime recovery in ultrahigh titanium-doped silicon for the implementation of an intermediate band material”**, Applied Physics Letters 94, 042115.1-3 (2009).
4. **J. Olea**, D. Pastor, M. Toledano-Luque, E. San-Andrés, I. Mártil y G. González-Díaz, **“High quality Ti-implanted Si layers above solid solubility limit”**, Proceedings of the 7th Spanish Conference on Electron Devices, Santiago de Compostela (España), pp. 38-41 (2009).
5. D. Pastor, **J. Olea**, M. Toledano-Luque, I. Mártil, G. González-Díaz, J. Ibáñez, R. Cuscó y L. Artús, **“Pulsed laser melting effects on single cristal gallium phosphide”**. Proceedings of the 7th Spanish Conference on Electron Devices, Santiago de Compostela (España), pp. 42-45 (2009).
6. **J. Olea**, G. González-Díaz, D. Pastor y I. Mártil, **“Electronic transport properties of Ti-impurity band in Si”**, Journal of Physics D: Applied Physics 42, 085110.1-7 (2009).
7. G. González-Díaz, **J. Olea**, I. Mártil, D. Pastor, A. Martí, E. Antolín y A. Luque, **“Intermediate band mobility in heavily titanium-doped silicon layers”**, Solar Energy Materials and Solar Cells 93, 1668-73 (2009).
8. D. Pastor, **J. Olea**, M. Toledano-Luque, I. Mártil, G. González-Díaz, J. Ibáñez, R. Cuscó y L. Artús, **“Laser thermal annealing effects on single crystal gallium phosphide”**, Journal of Applied Physics 106, 053510 (2009).
9. **J. Olea**, D. Pastor, G. González-Díaz y I. Mártil, **“Thermal stability of intermediate band behavior in Ti implanted Si”**, Solar Energy Materials and Solar Cells. Enviado.
10. A. Luque, A. Martí, E. Antolín, E. Cánovas, P. G. Linares, C. Tablero, D. Fuertes Marrón, I. Tobías, M. J. Mendes, A. Mellor, M. Y. Levy, C. R. Stanley, C. D. Farmer, R. P. Campion, J. Hall, S. V. Novikov, C. T. Foxon, R. Scheer, B. Marsen, H. W. Schock, G. González-Díaz, I. Mártil, **J. Olea** and D. Pastor, **“New approaches to the intermediate band solar cell concept”**, Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburgo (Alemania), 2009. En prensa.
11. **J. Olea**, M. Toledano-Luque, D. Pastor, E. San-Andrés, I. Mártil y G. González-Díaz, **“High quality Ti-implanted Si layers above the Mott limit”**, Solar Energy Materials and Solar Cells. Enviado.
12. **J. Olea**, K. M. Yu, W. Walukiewicz y G. González-Díaz, **“Hall mobilities in GaN_xAs_{1-x}”**, Physica Status Solidi. En prensa.

13. **J. Olea**, D. Pastor, I. Mártil y G. González-Díaz, “**ToF-SIMS study of pulsed laser melting energy density on Ti implanted Si for intermediate band**”, Proceedings of the 2009 Materials Research Society Fall Meeting, Boston (Estados Unidos), 2009. En prensa.
14. **J. Olea**, D. Pastor, I. Mártil, G. González-Díaz, J. Ibáñez, R. Cuscó y L. Artús, “**Raman and Rutherford backscattering characterization of Ti implanted Si above Mott limit**”, Proceedings of the 2009 Materials Research Society Fall Meeting, Boston (Estados Unidos), 2009. En prensa.
15. **J. Olea**, D. Pastor, M. Toledano-Luque, I. Mártil, G. González-Díaz, J. Ibáñez, R. Cuscó y L. Artús, “**Ti-doped gallium phosphide layers with concentrations above Mott limit**”, Proceedings of the 2009 Materials Research Society Fall Meeting, Boston (Estados Unidos), 2009. En prensa.
16. A.Martí, A.Luque, E.Antolín, **J.Olea**, D.Pastor, I.Martíl, G. González Díaz, S.Silvestre, J.Puigdollers, L.Castañer, “**Método para la fabricación de una célula solar de silicio de banda intermedia**”, Solicitud de patente: P200900461, 2009.

LISTA DE CONTRIBUCIONES A CONGRESOS CIENTÍFICOS

1. M. Toledano-Luque, E. San-Andrés, **J. Olea**, A. del Prado, I. Mártil, W. Bohne, J. Rörich, and E. Strub, “**Hafnium oxide thin films deposited by high pressure reactive sputtering in atmosphere formed with different Ar/O₂ ratios**”, E-MRS/IUMRS ICEM Spring Meeting, Niza (Francia), 2006. Contribución: Póster.
2. D. Pastor, **J. Olea**, I. Mártil, M. Ollé, R. Cuscó, L. Artús and G. González-Díaz, “**Pulsed laser melting fo GaP**”, IEEE 7th Spanish Conf. Elec. Dev., Santiago de Compostela (España), 2009. Contribución: Póster.
3. **J. Olea**, D. Pastor, M. Toledano-Luque, E. San-Andrés, I. Mártil and G. González-Díaz, “**High quality Ti-implanted Si layers above solid solubility limit**”. IEEE 7th Spanish Conf. Elec. Dev., Santiago de Compostela (España), 2009. Contribución: Presentación oral.
4. **J. Olea**, D. Pastor, G. González-Díaz, and I. Mártil, “**Ti intermediate band formation in Si**”. E-MRS Spring Meeting, Estrasburgo (Francia), 2009. Contribución: Póster.
5. A. Luque, A. Martí, E. Antolín, E. Cánovas, P. G. Linares, C. Tablero, D. Fuertes Marrón, I. Tobías, M. J. Mendes, A. Mellor, M. Y. Levy, C. R. Stanley, C. D. Farmer, R. P. Campion, J. Hall, S. V. Novikov, C. T. Foxon, R. Scheer, B. Marsen, H. W. Schock, G. González-Díaz, I. Mártil, **J. Olea** and D. Pastor, “**New approaches to the intermediate band solar cell concept**”, 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburgo (Alemania), 2009. Contribución: Sesión plenaria.
6. **J. Olea**, K. M. Yu, W. Walukiewicz y G. González-Díaz, “**Hall mobilities in GaN_xAs_{1-x}**”, 8th International Conference on Nitride Semiconductors, Jeju (Corea del Sur), 2009. Contribución: Póster.
7. **J. Olea**, D. Pastor, I. Mártil y G. González-Díaz, “**ToF-SIMS study of pulsed laser melting energy density on Ti implanted Si for intermediate band**”, 2009 MRS Fall Meeting, Boston (Estados Unidos), 2009. Contribución: Póster.
8. **J. Olea**, D. Pastor, I. Mártil, G. González-Díaz, J. Ibáñez, R. Cuscó y L. Artús, “**Raman and Rutherford backscattering characterization of Ti implanted Si above Mott limit**”, 2009 MRS Fall Meeting, Boston (Estados Unidos), 2009. Contribución: Presentación oral.
9. **J. Olea**, D. Pastor, M. Toledano-Luque, I. Mártil, G. González-Díaz, J. Ibáñez, R. Cuscó y L. Artús, “**Ti-doped gallium phosphide layers with concentrations above Mott limit**”, 2009 MRS Fall Meeting, Boston (Estados Unidos), 2009. Contribución: Póster.

CURRICULUM VITAE

Javier Olea Ariza nació Málaga en 1980. Obtuvo el título de Ingeniero de Telecomunicación en la E. T. S. I. de Telecomunicación de la Universidad de Málaga en 2004. En el año 2005, gracias a una beca FPI del Ministerio de Educación y Ciencia, se unió al grupo de investigación de Láminas Delgadas y Microelectrónica de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, donde ha realizado esta investigación para conseguir el título de Doctor en Ciencias Físicas. En el año 2009 realizó una estancia en el Solar Energy Materials Research Group del Lawrence Berkeley National Laboratory (California, USA) en la que realizó un trabajo de investigación sobre las aleaciones altamente desajustadas. En el mismo año recibió el Young Scientist Award de la European Materials Research Society en el 2009 E-MRS Spring Meeting celebrado en Estrasburgo (Francia) por su investigación en los materiales de banda intermedia basados en silicio. Actualmente sigue trabajando en los campos de la microelectrónica y de la energía fotovoltaica.